

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E  
NUCLEARES

**NOVAS ROTAS DE PREPARAÇÃO DE FILMES  
DE POLIANILINA E CARACTERIZAÇÃO  
DOSIMÉTRICA PARA RADIAÇÃO GAMA EM  
ALTAS DOSES**

ANA PAULA LIMA PACHECO

RECIFE - PERNAMBUCO - BRASIL

AGOSTO - 2003

**NOVAS ROTAS DE PREPARAÇÃO DE FILMES  
DE POLIANILINA E CARACTERIZAÇÃO  
DOSIMÉTRICA PARA RADIAÇÃO GAMA EM  
ALTAS DOSES**

ANA PAULA LIMA PACHECO

**NOVAS ROTAS DE PREPARAÇÃO DE FILMES  
DE POLIANILINA E CARACTERIZAÇÃO  
DOSIMÉTRICA PARA RADIAÇÃO GAMA EM  
ALTAS DOSES**

Tese submetida ao Doutorado do Programa de Pós-graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN), Departamento de Energia Nuclear, da Universidade Federal de Pernambuco, para obtenção do título de Doutor em Ciências, Área de Concentração: Aplicação de Radioisótopos.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Walter Mendes de Azevêdo

RECIFE - PERNAMBUCO - BRASIL

AGOSTO - 2003

**NOVAS ROTAS DE PREPARAÇÃO DE FILMES  
DE POLIANILINA E CARACTERIZAÇÃO  
DOSIMÉTRICA PARA RADIAÇÃO GAMA EM  
ALTAS DOSES**

ANA PAULA LIMA PACHECO

APROVADA EM: 19 / 08 / 2003.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Walter Mendes de Azevêdo

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. MARCELO SILVEIRA RABELLO - EM/UFPB

---

Prof. Dr. RICARDO DE ANDRADE LIMA – CRCN/UFPE

---

Prof. Dr. ERONIDES FELISBERTO DA SILVA JR. - DF/UFPE

---

Prof. Dra. YÊDA MEDEIROS BASTOS DE ALMEIDA - DEQ / UFPE

---

Prof. Dr. ELMO SILVANO DE ARAÚJO – DEN / UFPE

Visto e permitida a impressão

---

Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”

**(Albert Einstein)**

**Aos meus pais: Antônio e Marlene.**

**Ao meu esposo e filho: João Neto e João Antônio.**

**Aos meus irmãos: Marcelo, Mônica e Júnior.**

Dedico.

## **AGRADECIMENTO**

Ao Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo e ao Prof. Dr. Walter Mendes de Azevêdo, pela orientação, dedicação e discussões a respeito do trabalho, levando ao aperfeiçoamento e enriquecimento desta tese.

Aos Profs. Drs. que contribuíram para o aumento da qualidade deste trabalho: João Antônio Filho (DEN/UFPE); Yêda M. Bastos de Almeida (DEQ/UFPE); Eronides Felisberto da Silva Jr. (DF/UFPE); e Benício de Barros Neto (DQF/UFPE).

Aos Profs. Drs. da comissão examinadora, por avaliar e aprovar este trabalho: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello (EM/UFPB); Prof. Dr. Ricardo de Andrade Lima (CRCN/UFPE); Prof. Dr. Eronides Felisberto da Silva Jr. (DF/UFPE); e Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (DEQ / UFPE).

Ao DEN, DQF, PROTEN, DOSIMETRIA, METROLOGIA e CAPES: pelo apoio financeiro, pela utilização dos laboratórios e equipamentos, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos professores Clóvis Abrahão Hazin, Carlos A. Brayner de Oliveira Lira e Antônio Celso Dantas Antonino, que coordenaram o PROTEN e chefiaram o DEN durante o período de desenvolvimento deste trabalho. Saliento que o trabalho desenvolvido por esses chefes e coordenadores sempre tornou menos árdua a resolução dos eventuais problemas burocráticos que surgiram durante estes anos de pesquisa.

As secretárias Magali e Nilvânia do (PROTEN), e Alene (DEN), por terem sido sempre gentis e prestativas durante todos esses anos de convívio. E aos funcionários Juarez e Eliete por estarem sempre dispostos a contribuir para que os dias de trabalho fossem mais agradáveis.

A central analítica (CA/DQF/UFPE) pelas análises e em especial a técnica Eliete Barros pela realização das análises.

As bibliotecárias: Helena V. N. Baptista (DEN/UFPE) e Joana D'arc L. Salvador (DF/UFPE) pela assessoria nas referências bibliográficas e em assuntos relacionados à obtenção de materiais de estudo.

Aos que fazem o grupo de Aplicações das Radiações em Sistemas Poliméricos (DEN), pela harmonia, pela pré-disposição em ajudar e pela compreensão durante os momentos de stress que surgiram no decorrer destes anos.

Aos professores, funcionários, colegas do DEN e do DQF, e todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

A meus familiares, pelo apoio e incentivo para realização deste trabalho. Especialmente agradeço a meus pais (Antônio e Marlene), esposo (João Neto) e irmãos (Marcelo, Mônica e Júnior).

Faço uma menção honrosa a minha mãe, por ter dedicado seus dias a cuidar de meu filho João Antônio, pois esta atitude possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa e meu crescimento profissional.

Agradeço a Deus, a meus pais, a meus familiares, aos amigos e as pessoas que conviveram comigo durante este período, pois me ajudaram a ser o que sou e a estar onde estou.

Obrigada.

## SUMÁRIO

página

**ABREVIATURAS**

**LISTA DE FIGURAS**

**LISTA DE TABELAS**

**RESUMO**

**ABSTRACT**

<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>4</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
2.1 Aspectos gerais sobre a polianilina (PANI).....	4
2.2 Modelo de condutividade para PANI.....	8
2.3 Efeitos da radiação ionizante na PANI no estado sólido.....	11
2.3.1 Mecanismos de interação da radiação gama ( <sup>60</sup> Co) com a PANI.....	13
2.4 Aspectos gerais sobre dosimetria.....	17
2.5 Dosímetros.....	17
2.6 Caracterização de materiais como dosímetros.....	18
2.7 Polímeros sintéticos utilizados em dosimetria de altas doses.....	20
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>24</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>24</b>
3.1 Preparação dos filmes.....	24
3.1.1 Filme I.....	25
3.1.2 Filme II.....	26

3.1.3 Filme III.....	27
3.1.4 Filme IV.....	28
3.1.5 Filme V.....	28
3.2 Medidas da espessura dos filmes.....	28
3.3 Medidas da resistência elétrica.....	29
3.4 Irradiação dos filmes.....	30
3.5 Medidas da temperatura na câmara do irradiador “gamma cell”.....	31
3.6 Medidas da umidade na câmara do irradiador “gamma cell”.....	31
3.7 Espectroscopia no infravermelho.....	32
3.8 Análise do teor de Mn nos filmes.....	32
3.9 Modelagem.....	33
3.10 Equações utilizadas durante a modelagem.....	33
3.11 – Solução condutora de prata.....	34
<b>CAPÍTULO IV.....</b>	<b>35</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
<b><u>ETAPA I:</u> Metodologias para a preparação de filmes de PANI dopada com melhor resistência mecânica e melhor adesão ao substrato.....</b>	<b>35</b>
4.1 Medidas da temperatura na câmara do irradiador “gamma cell” .....	35
4.2 Medidas da umidade na câmara do irradiador “gamma cell”.....	36
4.3 Irradiação dos filmes com raios $\gamma$ do $^{60}\text{Co}$ .....	37
4.3.1 Filme I.....	37
4.3.2 Filme II.....	38
4.3.3 Filme III.....	43
4.3.4 Filme IV.....	44
4.3.5 Filme V.....	46
4.4 Resumo das principais características dos filmes I a V .....	51

<b>ETAPA II: Caracterização da PANI dopada (filme V) como dosímetro para radiação gama (<math>^{60}\text{Co}</math>) em altas doses.....</b>	<b>52</b>
4.5 Acondicionamento do filme V antes da irradiação.....	52
4.6 Definição do intervalo de resposta para utilização do filme V.....	58
4.7 Sensibilidade de resposta.....	59
4.8 Estabilidade de resposta do filme V após a irradiação.....	61
4.9 Reutilização do dispositivo preparado com o filme V.....	62
4.10 Modelagem estatística para o filme V.....	62
<b>CAPÍTULO V.....</b>	<b>65</b>
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>65</b>
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>67</b>
<b>6. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>67</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>68</b>
<b>ANEXOS DAS TABELAS.....</b>	<b>77</b>
<b>ANEXOS DO PEDIDO DE PATENTE.....</b>	<b>90</b>
<b>ANEXOS DOS TRABALHOS PUBLICADOS.....</b>	<b>91</b>

## **ABREVIATURAS**

**BC** = Banda de Condução

**BV** = Banda de Valência

**CA** = Central Analítica

**CRCN** = Centro Regional de Ciências Nucleares

**<sup>60</sup>Co** = Cobalto-60

**DEN** = Departamento de Energia Nuclear

**DEQ** = Departamento de Engenharia Química

**DF** = Departamento de Física

**DQF** = Departamento de Química Fundamental

**EM** = Engenharia de Materiais

**FTIR** = Infravermelho por Transformada de Fourier

**gap** = Intervalo de Energia Proibida

**Gy** = gray (unidade de medida de dose)

**PANI** = polianilina

**pH** = Potencial Hidrogeniônico

**PMMA** = poli(metacrilato de metila)

**PROTEN** = Programa de Tecnologias Energéticas e Nucleares

**RPE** = Ressonância Paramagnética Eletrônica

**TEFLON** = poli(tetrafluoretileno)

**TLD** = Dosimetria Termoluminescente

**UFPB** = Universidade Federal da Paraíba

**UFPE** = Universidade Federal de Pernambuco

## LISTA DE FIGURAS

### Página

- Figura 1:** Estados de oxidação e dopagem da PANI: (A) Base de poli(Pernigranilina); (B) Base de poli(Esmeraldina); (C) Base de poli(Leucoesmeraldina); (D) Sal de poli(Esmeraldina) e (E) Sal de poli(Leucoesmeraldina).....5
- Figura 2:** Fórmula geral da polianilina. (I) Dímero reduzido e (II) Dímero oxidado.....7
- Figura 3:** Fórmula estrutural do poli(p-aminaiminafenileno): A) Base de poli(Protoesmeraldina); B) Base de poli(Nigranilina).....7
- Figura 4:** Modelos das bandas de energia. A) metais, B) semicondutores e C) isolantes.....8
- Figura 5:** Estruturas químicas dos polarons e bipolarons formados pela dopagem da polianilina.....11
- Figura 6:** Modelo para o mecanismo da interação da radiação gama ( $^{60}\text{Co}$ ) com a PANI em presença de moléculas de água.....14
- Figura 7:** Suportes utilizados para deposição dos filmes de PANI dopada: (A, B, C) sem filme e (D, E, F) com filme.....25
- Figura 8:** Suporte de acrílico (PMMA) utilizado como substrato. (■) Marcação dos pontos utilizados para determinação das espessuras dos filmes de PANI dopada (tipo V).....29

**Figura 9:** Variação da umidade relativa do ar na sala de irradiação.....**36**

**Figura 10:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo I) irradiados ( $^{60}\text{Co}$ ) com: (A) um dia de secagem; (B) quatro dias de secagem e (C) vinte dias de secagem.....**38**

**Figura 11:** Espectro de infravermelho: (A) Ácido fórmico sem irradiar; (B) Ácido fórmico irradiado ( $^{60}\text{Co}$ ), 8 kGy; e (C) Ácido fórmico irradiado,  $^{60}\text{Co}$ , 10 kGy.....**39**

**Figura 12:** Espectro de infravermelho: (A) PANI dopada (filme I); (B) PANI dopada (filme II); e (C) Ácido fórmico; e ( $\rightarrow$ ) OH e C=O do ácido fórmico .....**41**

**Figura 13:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo II) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) em atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).....**41**

**Figura 14:** Ajuste linear da variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo II) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) em atmosfera ambiente (65-75 % u.r.) no intervalo de: (A) 1000-3000 Gy e (B) 3000 – 6000 Gy.....**42**

**Figura 15:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo III, no plug) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) em atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).....**43**

**Figura 16:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo IV) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) e atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).....**45**

**Figura 17:** Espectros de infravermelho dos reagentes da película oxidativa: (A)  $\text{MnO}_2$ ; (B) poli(ácido acrílico); (C)  $\text{MnO}_2$  + poli(ácido acrílico) +  $\text{H}_2\text{O}$ .....**46**

**Figura 18:** Espectros de infravermelho para caracterização do filme V: (1) Solução de poli(ácido acrílico) + MnO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O; (2) Filme formado após a reação do cloridrato de anilina com a película; (3) Filme lavado com água destilada; (4) Filme dopado com HCl.....**47**

**Figura 19:** Espectros de infravermelho da PANI dopada por diferentes metodologias de síntese: (A) Filme V, e (B) Filme I.....**48**

**Figura 20:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo V) irradiada (<sup>60</sup>Co) e atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).....**50**

**Figura 21:** Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V), acondicionados à T=30<sup>0</sup>C e umidade relativa do ar de 65-75% na ausência de agente secante (A).....**53**

**Figura 22:** Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V), acondicionados à T=30<sup>0</sup>C e umidade relativa do ar de 65-75% na presença de agente secante (B).....**54**

**Figura 23:** Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V), acondicionados (C) à T=19<sup>0</sup>C e umidade relativa do ar de 54%.....**54**

**Figura 24:** Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V), acondicionados (D) à T=30<sup>0</sup>C e umidade relativa do ar de 100%.....**55**

**Figura 25:** Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V) recoberta por PMMA, acondicionados: (E) à T=30<sup>0</sup>C e umidade relativa do ar de 65 a 75% e (F) à T=30<sup>0</sup>C e umidade relativa do ar de 100%...**56**

**Figura 26:** Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V) recoberta por cera de carnaúba, acondicionados (G) à  $T=30^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 65 a 75%.....**57**

**Figura 27:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo V) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) e atmosfera ambiente (67-81 % u.r.).....**58**

**Figura 28:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo V) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ): (A e B) nas mesmas condições ambiente e com resistências iniciais iguais.....**60**

**Figura 29:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo V) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) nas mesmas condições ambiente: (C) com resistência inicial igual a  $31\ \Omega$  e (D) com resistência inicial igual a  $39\ \Omega$ .....**60**

**Figura 30:** Variação da resistência elétrica relativa em função do tempo de acondicionamento após a irradiação ( $^{60}\text{Co}$ , 6000 Gy) da PANI dopada (tipo V) estocada a temperatura de  $28$  a  $31^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 72 – 85%.....**61**

**Figura 31:** Ajuste linear da variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para dois filmes (A e B) de PANI dopada (tipo V) com resistências iniciais iguais e irradiados ( $^{60}\text{Co}$ ) nas mesmas condições ambiente.....**63**

## LISTA DAS TABELAS

### Página

**Tabela 1:** Medidas da temperatura no interior da câmara do irradiador gamma cell.....77

**Tabela 2:** Variação da umidade relativa do ar na sala de irradiação.....78

**Tabela 3:** Medidas da resistência inicial de vinte filmes de PANI dopada dos tipos I, II e V.....79

**Tabela 4:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo I) irradiados ( $^{60}\text{Co}$ ) com: (A) um dia de secagem; (B) quatro dias de secagem e (C) vinte dias de secagem.....80

**Tabela 5:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo II) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) em atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).....81

**Tabela 6:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo III, no plug) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) em atmosfera ambiente (65-75 %u.r.).....82

**Tabela 7:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo IV) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) em atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).....83

**Tabela 8:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo V) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) em atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).....84

**Tabela 9:** Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V), acondicionados à  $T=30^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 65-75%: (A) na ausência de agente secante e (B) na presença de agente secante.....**84**

**Tabela 10:** Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V), acondicionados (C) à  $T=19^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 54%.....**85**

**Tabela 11:** Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V), acondicionados (D) à  $T=30^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 100%.....**85**

**Tabela 12:** Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V) recoberta por PMMA, acondicionados: (E) à  $T=30^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 65 a 75% e (F) à  $T=30^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 100%.....**86**

**Tabela 13:** Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V) recoberta por cera de carnaúba, acondicionados (G) à  $T=30^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 65 a 75%.....**86**

**Tabela 14:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo V) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) e atmosfera ambiente (67-81 % u.r.).....**87**

**Tabela 15:** Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo V) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ): (A e B) nas mesmas condições ambiente e com resistências iniciais iguais; e (C e D) nas mesmas condições ambiente com resistências iniciais diferentes.....**88**

**Tabela 16:** Variação da resistência elétrica relativa em função do tempo de acondicionamento após a irradiação ( $^{60}\text{Co}$ , 6000 Gy) da PANI dopada (tipo V) estocada a temperatura de 28 a 31  $^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 72 – 85%.....**89**

**Tabela 17:** Ajuste linear da variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para dois filmes (**A** e **B**) de PANI dopada (tipo V) com resistências iniciais iguais e irradiados ( $^{60}\text{Co}$ ) nas mesmas condições ambiente.....**89**

# NOVAS ROTAS DE PREPARAÇÃO DE FILMES DE POLIANILINA E CARACTERIZAÇÃO DOSIMÉTRICA PARA RADIAÇÃO GAMA EM ALTAS DOSES

Autora: ANA PAULA LIMA PACHECO

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Walter Mendes de Azevêdo

## RESUMO

Este trabalho apresenta um novo material polimérico condutor, a base de polianilina (PANI) na forma de filmes finos, que foi utilizado na confecção de dispositivos com fins dosimétricos. Para o preparo dos dispositivos os filmes foram depositados sobre as superfícies de substratos de poli(metacrilato de metila) (PMMA). Esta deposição foi feita através do espalhamento de uma pasta altamente viscosa e homogênea, contendo poli(ácido acrílico) e agente oxidante ( $MnO_2$ ), sobre as superfícies dos substratos de PMMA (formando uma película). Em seguida o substrato contendo a película foi imerso em uma solução ácida de anilina resultando na formação dos filmes. Os filmes formados por esta nova metodologia de síntese apresentam resistividade elétrica ( $6 \times 10^2 \Omega \cdot m$ ), boa resistência mecânica e maior aderência aos eletrodos do sistema, quando comparados com os primeiros dispositivos desenvolvidos. A caracterização foi feita por infravermelho, medidas de condutividade elétrica e pela análise elementar de manganês. Os resultados dos ensaios dosimétricos mostraram: correlação linear ( $r^2 = 0,9928$ ) para variação da resistência elétrica em função da dose de irradiação gama, na faixa de 1000 – 6000 Gy; erro médio menor que 5%; sensibilidade de resposta; e estabilidade de suas propriedades por três dias antes e após a irradiação. A utilização do composto PANI/poli(ácido acrílico) como dosímetro, para aplicações em instalações industriais que trabalhem com altas doses de radiação gama, foi estudada e resultou em uma curva de calibração com excelentes resultados. Os dispositivos dosimétricos preparados de acordo com esta nova rota apresentam leitura em tempo real e são de baixo custo. Sendo assim, podem vir a ser utilizados para calibração de fontes radioativas industriais, substituindo com eficácia o dosímetro Fricke (modificado) que vem sendo utilizado neste intervalo de dose.

Palavras-chave: Polianilina; Dosimetria; Altas Doses; Radiação Gama; Polímero Condutor.



NEW ROUTES OF PREPARATION OF POLYANILINE FILMS  
AND DOSIMÉTRIC CHARACTERIZATION FOR  
HIGH-DOSES GAMMA RADIATION

Author: ANA PAULA LIMA PACHECO

ADVISER: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

CO-ADVISER: Prof. Dr. Walter Mendes de Azevêdo

**ABSTRACT**

This work presents a new conducting polymeric material based on polyaniline thin films that will be used in the confection of dosimetric devices. On preparation of the films a homogeneous and viscous solution of poly (acrylic acid) and  $MnO_2$  is deposited on PMMA surface, which after dried, is immersed in an acid aniline solution. The films formed present low resistivity ( $6 \cdot 10^{-2} \Omega.m$ ), good mechanical resistance and adherence on the electrodes. The films were characterized by infrared spectroscopy, conductivity measurements, and manganese elemental analyses. The resistance variations show linear correlation ( $r^2 = 0,9928$ ) with gamma irradiation dose in the range of 1000 to 6000 Gy, with medium error less than 5% and sensitivity response. The dosimetric devices present as advantage real time measurements, low cost, use in calibration of industrial radioactive sources. Moreover, this composite could in future replace Fricke dosimeter and its applications. A calibration curve is showed for PANI dosimeter, here proposed, to use at high gamma doses.

Keywords: Polyaniline; Dosimetry; High-Doses; Gamma Radiation; Conductor Polymer.

# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUÇÃO

Dosímetros são dispositivos capazes de medir a dose total acumulada por um detector em um determinado período de tempo. Esses dispositivos baseiam-se nas variações das propriedades intrínsecas do material quando os mesmos são expostos à radiação. Essa quantificação é feita pela conversão da energia absorvida, durante a interação da radiação com a matéria, em um sinal mensurável. O desenvolvimento dos dosímetros deve-se a necessidade de se determinar a dose de radiação a qual o ser humano venha a ser exposto, uma vez que a radiação ionizante não é imediatamente perceptível ao corpo humano.

Os limites de aplicabilidade dos materiais usados como dosímetros dependem da quantidade de energia que cada material pode absorver quando submetido à ação da radiação ionizante. Dependendo das propriedades particulares de cada material é possível se determinar esse limite através das variações que ocorrem nessas propriedades durante sua exposição à radiação. Cada tipo de dosímetro pode ser utilizado de acordo com os tipos de radiações e também no intervalo de dose para o qual foram caracterizados. Na monitoração individual e dosimetria clínica, que compreendem os respectivos intervalos de dose de 0,2 mSv – 10 Sv e 10 Gy até aproximadamente 100 Gy, geralmente são utilizados dosímetros termoluminescentes (TLD), químicos (fotográficos) e elétricos (semicondutores). Por outro lado, para a dosimetria de altas doses, geralmente utilizadas em processos industriais, tais como irradiação de alimentos e esterilização de material cirúrgico, utilizam-se dosímetros químicos (Fricke), dosimetria de radicais livres (alanina / ressonância paramagnética eletrônica - RPE), semicondutores e colorímetros (polímeros isolantes / corantes) (CLEGG, COLLYER, 1991).

Com o aumento das aplicações de radiações em diferentes áreas (médica e industrial) tornou-se necessário o desenvolvimento de novas técnicas dosimétricas e novos materiais, para possibilitar a monitoração em todas as áreas onde existe o uso de radiação.

Dentre uma variedade enorme de materiais caracterizados, os polímeros ditos “convencionais” (isolantes) são os mais exaustivamente estudados para fins dosimétricos (ARAÚJO, 1991; DOLE, 1973; YAMASAKI *et al.*, 1991), enquanto que o estudo com polímeros “não convencionais” (condutores) iniciou a partir das duas últimas décadas e os efeitos das interações da radiação com estes materiais têm sido analisado de forma superficial (AZEVEDO *et al.*, 1999 (A e B); LIMA, 1998; WOLSZCZAK *et al.*, 1995; WOLSZCZAK *et al.*, 1996; WOLSZCZAK, KROH, 1996). Esta classe de polímero vem atraindo considerável atenção, tanto do ponto de vista científico como tecnológico, devido a possibilidade de se conciliar as características dos polímeros isolantes, tais como: propriedades óticas, mecânicas e térmicas, com as propriedades elétricas de materiais condutores.

A polianilina é um polímero condutor que, quando comparada com outros polímeros condutores, destaca-se por ter sua condutividade controlada por dois processos: dopagem protônica e dopagem redox (ANGELOPOULOS *et al.*, 1988; WOLSZCZAK, KROH, 1996). Estes processos são reversíveis e a condutividade deste polímero varia algumas ordens de grandeza, possibilitando que o polímero passe de isolante a condutor elétrico em função da dopagem protônica ou do estado de oxidação. Resultados experimentais mostram que as propriedades elétricas da PANI também variam quando o polímero é exposto à radiação gama, indicando que ele apresenta potencial aplicabilidade na área dosimétrica (AZEVEDO *et al.*, 1999 (A e B); LIMA, 1999; LIMA *et al.* 2001; LIMA *et al.*, 1999; PACHECO *et al.*, 2001). Este polímero possui, em adição a suas características condutoras, as seguintes propriedades: mudança de cor; relação linear entre a dose absorvida e sua condutividade; resistência a altas doses; e a possibilidade de confecção de dispositivos em tamanho relativamente pequenos. Todas estas qualidades podem ser aproveitadas no caso de uma futura utilização da PANI na área de dosimetria das radiações externas.

Os estudos preliminares mostraram que: quando a radiação gama do  $^{60}\text{Co}$  interage com o sal de poli(Esmeraldina), PANI dopada, ocorrem alterações nas propriedades elétricas deste polímero. Sua resposta linear a altas doses ( $> 1000$  Gy), mesmo em condições ambiente diferentes (ambiente seco ou úmido), sugere que a PANI

dopada pode vir a ser utilizada para dosimetria gama de altas doses (LIMA, 1999). No entanto, os filmes de PANI dopada preparados pelas rotas de síntese divulgadas na literatura não apresentam boa resistência mecânica e nem uma boa aderência nos sistemas que possuem eletrodos e substratos poliméricos sobre o qual eles venham a ser depositados. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma nova rota de preparação dos filmes de PANI com melhor aderência e resistência mecânica, e determinar o potencial deste material como dosímetros de radiação gama do  $^{60}\text{Co}$ .

A caracterização, dos filmes preparados por essa nova metodologia, foi feita por espectroscopia de infravermelho, medidas de condutividade elétrica e análise de manganês. Para caracterização dosimétrica desse material foram realizados testes de acondicionamento (antes da irradiação), determinação do intervalo de resposta, resposta em função da dose absorvida, sensibilidade de resposta e estabilidade de resposta após a irradiação. Vale ressaltar a importância deste trabalho, uma vez que: a PANI é um material novo para área dosimétrica; é de fácil manuseio; pode ser confeccionada em diferentes geometrias; o sistema para medidas da variação da condutividade é simples; é um material de baixo custo; e até o presente não há nenhum estudo que estabeleça este material como dosímetro. Devemos salientar também que, uma vez comprovada a eficiência da PANI como dosímetro, será colocado à disposição do usuário um dosímetro de baixo custo, de fácil operação que pode ser utilizado em medidas em tempo real.

## CAPÍTULO II

### 2. REVISÃO DE LITERATURA

#### 2.1 Aspectos gerais sobre a polianilina (PANI)

O aumento nas pesquisas na área de polímeros condutores deve-se principalmente a sua importância científica e a sua aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas (ANGELOPOULOS, 1988; BARTLETT, LING-CHUNG, 1989; CHEN *et al.*, 1996; DINIZ *et al.*, 1997; FALCÃO, 1999; LEITE *et al.*, 1994; MATTES *et al.*, 1991; MATTOSO, 1996; NADRUZ *et al.*, 1996; PARENTE *et al.*, 1993). Além da condutividade, os polímeros condutores também possuem propriedades óticas e magnéticas semelhante aos metais e semicondutores, porém infelizmente a maioria não é mecanicamente resistente nem de fácil processamento como a maioria dos polímeros convencionais (isolantes). Isto de certo modo restringiu uma maior aplicabilidade destes materiais.

Embora a polianilina (PANI) seja um polímero orgânico conhecido há mais de um século, somente a partir de 1974, com a descoberta da condutividade elétrica dos polímeros orgânicos (ITO *et al.*, 1974; LITTLE, 1965; MATTOSO, 1996; NALWA, 1997; SHIRAKAWA, IKEDA, 1971; SHIRAKAWA, 1977), é que suas propriedades elétricas, óticas e eletroquímicas passaram a ser intensamente investigadas. A PANI é um dos únicos polímeros orgânicos condutores cuja estrutura e propriedades elétricas, óticas e eletroquímicas podem ser reversivelmente controladas por dois processos de dopagem:

- a) Dopagem por transferência de carga elétrica, pela oxidação química ou eletroquímica da cadeia principal (Figura 1 **D** → **E**).
- b) Dopagem por protonação, sem perda de elétrons da cadeia principal (Figura 1 **B** → **D**).

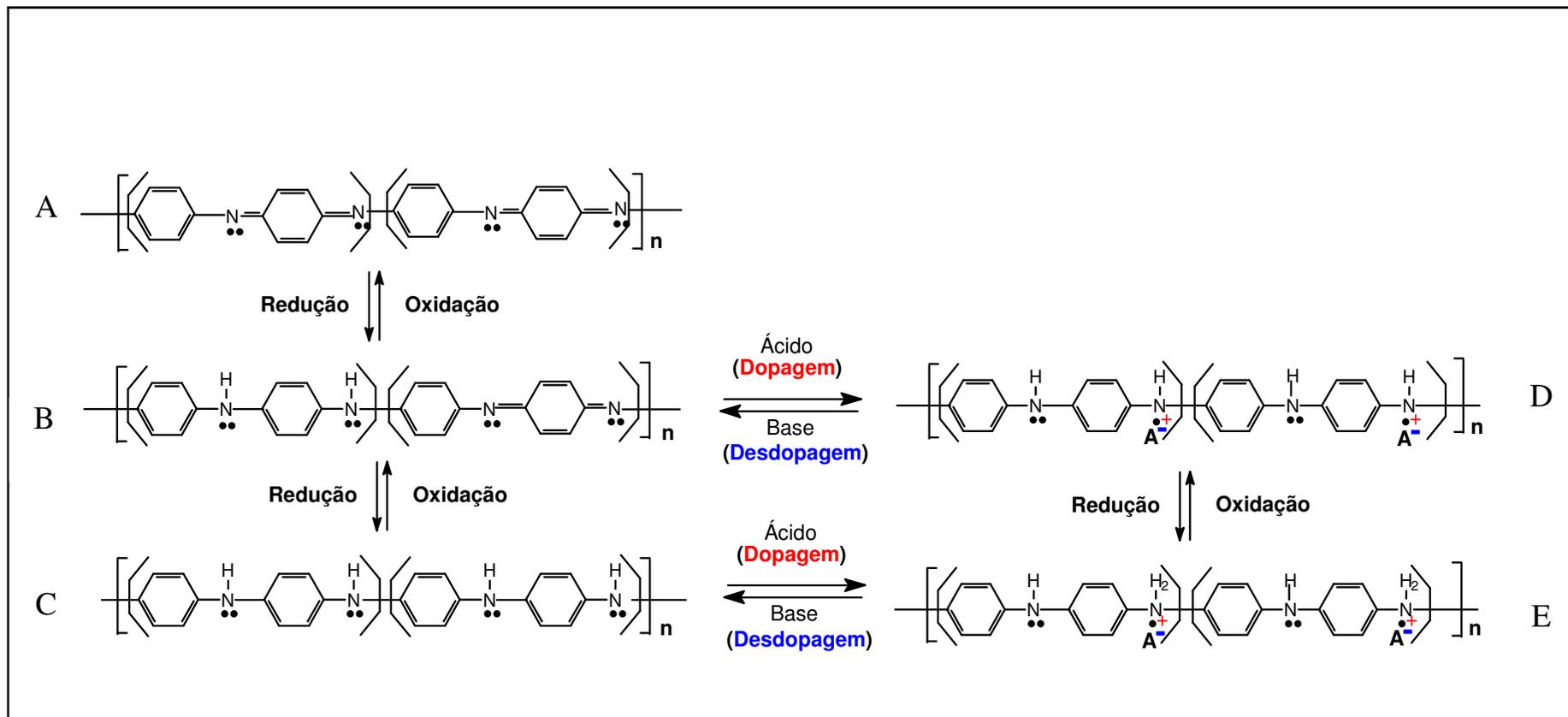


Figura 1: Estados de oxidação e dopagem da PANI: (A) Base de poli(Pernigranilina); (B) Base de poli(Esmeraldina); (C) Base de poli(Leucoesmeraldina); (D) Sal de poli(Esmeraldina) e (E) Sal de poli(Leucoesmeraldina).

A PANI pode ser sintetizada por dois processos: químico ou eletroquímico. A síntese química convencional da PANI tem a grande vantagem de produzir um polímero de alta massa molar e em grandes quantidades. Na síntese eletroquímica existe a vantagem de não necessitar de agente oxidante químico e de catalisador. Sua caracterização geralmente é feita por técnicas espectroscópica e/ou eletroquímica, e o polímero é obtido diretamente na forma de filmes cuja espessura depende do tempo de síntese e da corrente empregada. No entanto, os altos valores de potenciais aplicados podem levar à degradação do polímero e à ocorrência de reações paralelas de reticulação (MATTOSSO, 1996; YASUDA, SHIMIDZU, 1993) que acarreta em uma diminuição de sua propriedade elétrica e de sua solubilidade.

Segundo WEI e seus colaboradores (1989), durante a polimerização da PANI podem ocorrer várias formas de agrupamentos dos meros da anilina, resultando na PANI em vários estados de oxidação (Figura 1). Estudos cinéticos sugerem que a etapa inicial e dominante do processo de polimerização é a oxidação do monômero (anilina), onde há a formação do radical cátion, sendo seguida por sucessivas formações de dímeros que reagem entre si para formação da PANI nos diferentes estados de oxidação (WEI *et al.*, 1989). Estes estados de oxidação da PANI são conversíveis entre si por meio de oxidação ou redução (química ou eletroquímica) da cadeia principal (Figura 1 **A** → **B**; **B** → **C**; **C** → **B**; **B** → **A**; **D** → **E**; **E** → **D** (WEI *et al.*, 1989; WOLSZCZAK *et al.*, 1995; WOLSZCZAK *et al.*, 1996; WOLSZCZAK, KROH, 1996).

A PANI e polímeros derivados da anilina têm sido intensamente investigada devido a sua estabilidade química em condições ambientes, por possuir uma síntese de fácil controle e baixo custo, por ser parcialmente solúvel em alguns solventes, por ter seu grau de condutividade controlado através do processo de dopagem protônica ou redox cujo valor pode atingir a ordem de grandeza de  $10^4 \text{ S.cm}^{-1}$  (MATTOSSO, 1996).

A PANI, por se apresentar em vários estados de oxidação e protonação, não é considerada um polímero específico. Ela é formada por unidades de repetição (alternadas) de segmentos de dímeros reduzidos (Figura 2 **I**) e oxidados (Figura 2 **II**).

Quando  $(1 - y) = 1$ , tem-se a PANI no estado de oxidação completamente oxidado, denominado de base de poli(p-aminafenileno) ou base de poli(Pernigranilina) (Figura 1 **A**), que apresenta comportamento elétrico de um isolante.

Quando  $(1 - y) = 0$ , tem-se a PANI no estado de oxidação completamente reduzido, denominado de base de poli(p-iminafenileno) ou base de poli(Leucoesmeraldina) (Figura 1 C), neste caso a polianilina também se apresenta como um isolante elétrico.

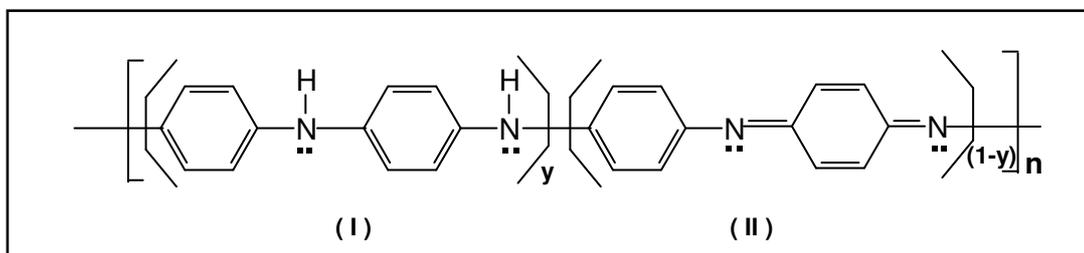


Figura 2: Fórmula geral da polianilina. (I) Dímero reduzido e (II) Dímero oxidado

No intervalo  $0 < (1 - y) < 1$ , a PANI pode conter as estruturas reduzidas e oxidadas em proporções variadas e o seu estado de oxidação aumenta continuamente com a diminuição do valor de  $y$  neste intervalo. Nestes estados de oxidação o polímero é denominado de poli (p-aminaiminafenileno) e encontra-se com o comportamento de um isolante elétrico. Por exemplo, pode-se citar como estruturas correspondentes a este estado de oxidação: a base de poli(Protoesmeraldina), onde  $(1 - y) = 0,25$  (Figura 3 A); a base de poli(Nigranilina), onde  $(1 - y) = 0,75$  (Figura 3 B) e a base de poli(Esmeraldina), onde  $(1 - y) = 0,5$  (Figura 1 B). Esta PANI contém quantidades iguais dos dímeros oxidados e reduzidos.

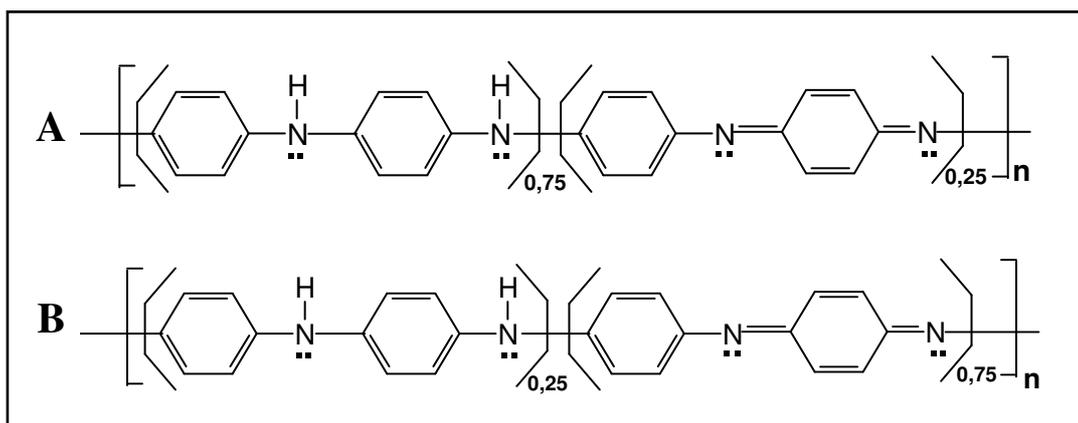


Figura 3: Fórmula estrutural do poli(p-aminaiminafenileno): **A**) Base de poli(Protoesmeraldina); **B**) Base de poli(Nigranilina)

Os estados de oxidação da PANI são conversíveis entre si através da oxidação ou redução química ou eletroquímica da cadeia principal. São observadas as conversões da base de poli(Pernigranilina), da base de poli(Leucoesmeraldina) e da base de poli(Esmeraldina) (WOLSZCZAK *et al.*, 1995; WOLSZCZAK *et al.*, 1996; WOLSZCZAK, KROH, 1996) (Figura 1: **A** → **B**; **B** → **C**; **C** → **B**; **B** → **A**).

O tratamento químico das bases de poli(Esmeraldina) e de poli(Leucoesmeraldina) com uma solução ácida (dopagem) promove sua conversão para forma de sal de poli(Esmeraldina) e sal de poli(Leucoesmeraldina), respectivamente (Figura 1 **B** → **D**; **C** → **E**). A PANI na forma de sal se comporta como um condutor elétrico e o sal de poli(Esmeraldina) alcança os maiores valores de condutividade (WOLSZCZAK *et al.*, 1996; WOLSZCZAK, KROH, 1996; ANGELOPOULOS *et al.*, 1988). O controle dos níveis de condutividade do polímero depende do ácido (clorídrico, sulfúrico, fórmico, etc.) e do pH da solução utilizada durante a dopagem. Este processo pode ser revertido (desdopagem) por tratamento do sal de poli(Esmeraldina) e de poli(Leucoesmeraldina) com soluções básicas.

## 2.2 Modelo de condutividade para PANI

A estrutura eletrônica das moléculas em geral é definida pelo tipo, quantidade e distribuição espacial de seus átomos. Nos átomos e moléculas pequenas, os níveis de energia são bem definidos, enquanto que nas macromoléculas, devido ao grande número de átomos, em lugar de níveis de energia bem definidos, descrevemos estas estruturas através de bandas de energia. Estas bandas em geral são separadas por regiões de energias proibidas aos elétrons, denominadas de *gap* ou intervalo de energia proibida (Figura 4 **B** e **C**) (ANDRADE, 1971; MELO, 1987; REIS, SIMÕES, 1978).

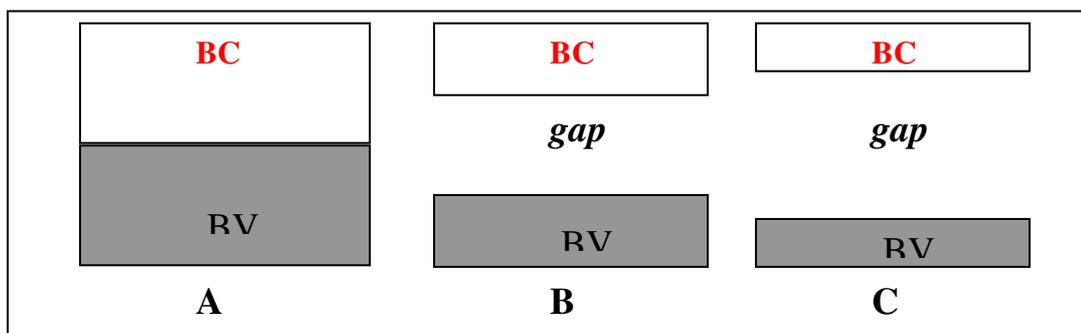


Figura 4: Modelos das bandas de energia. **A**) metais, **B**) semicondutores e **C**) isolantes.

O que define se um material é isolante, semicondutor ou condutor, é o preenchimento das bandas e o *gap* de energia entre a banda de valência (BV) e a de condução (BC). Os condutores se caracterizam por apresentarem a banda de valência semipreenchida, (Figura 4 A). No caso dos isolantes e semicondutores, a banda de valência apresenta-se completamente preenchida, enquanto que a banda de condução está vazia. Nos materiais isolantes o *gap* é geralmente muito grande de modo que, é necessário ceder uma quantidade muito grande de energia para levar os elétrons da banda de valência para a banda de condução (Figura 4 C).

Os semicondutores intrínsecos (NUSSBAUM, 1971) caracterizam-se por apresentar *gap* menores que os dos isolantes, comportando-se como estrutura intermediária entre os metais e os isolantes (Figura 4 B). Estes materiais apresentam baixa condutividade elétrica à temperatura ambiente, e sua condutividade aumenta com o aumento da temperatura.

O processo para transformar um polímero isolante em condutor, está associado à criação de níveis de energia localizados na região do *gap*. A criação destes níveis é obtida através da adição de substâncias (oxidantes ou redutoras) ao sistema polimérico, fazendo com que sejam gerados defeitos na cadeia do polímero. Este mecanismo apresenta uma certa semelhança com o mecanismo de dopagem nos semicondutores extrínsecos (NUSSBAUM, 1971). A adição de substâncias oxidantes ou redutoras ao sistema polimérico gera defeitos (radicais) na cadeia polimérica, e a presença destes defeitos gera estados eletrônicos localizados no *gap*. Geralmente são níveis de energia semipreenchidos, que correspondem a existência de elétrons desemparelhados no radical. Uma substância redutora transfere um elétron para o nível semipreenchido, enquanto que uma substância oxidante retira o elétron desemparelhado. Em ambos os casos há o aparecimento de portadores de cargas.

O primeiro modelo proposto para estrutura eletrônica dos polímeros condutores foi baseado nos estudos preliminares realizados com o poliacetileno na forma condutora. Resultados de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) mostraram que nos isômeros do poliacetileno haviam sinais de elétrons desemparelhados. Medidas de condutividade demonstraram que, à medida que o polímero era tratado com agentes dopantes (substâncias oxidantes e redutoras) havia o aumento da condutividade. Este modelo sugere que, no processo de polimerização, o polímero apresenta um defeito

estrutural que corresponde, quimicamente, a um radical livre. O rearranjo deste defeito, na cadeia polimérica, envolvendo o radical livre e os elétrons  $\pi$  da ligação dupla mais próxima, faz com que haja um deslocamento do defeito para o átomo vizinho. Por este motivo, este defeito foi chamado de sóliton, em referência ao fenômeno físico observado, no qual em um meio não dispersivo uma onda se propaga continuamente sem perda de energia (MELO, 1987).

O modelo do sóliton foi posteriormente reforçado por vários cálculos e resultados experimentais (MELO, 1987), porém não explicava a condutividade em outros polímeros condutores, tais como: polipirrol, politiofenos, polianilina, cujo defeito estrutural não une porções absolutamente idênticas da cadeia polimérica, como acontece com o poliacetileno onde a condução por sólitons decorre de alta simetria do polímero. Por esse motivo, surgiu a necessidade de se criar um novo modelo onde a condução nas estruturas poliméricas pudessem ser explicadas. Sendo assim, foram estudados novos modelos de condução baseados na dopagem do material polimérico.

A utilização do termo dopagem criou inicialmente algumas controvérsias na comunidade científica, pois a presença de dopantes nos polímeros condutores tem a função de balancear a carga resultante da remoção ou adição de elétrons na cadeia polimérica. Por outro lado, nos semicondutores inorgânicos a dopagem significa a adição de certos elementos ao nível de impurezas, que provocam a formação de defeitos na estrutura dos semicondutores e com isto o aparecimento de novos níveis de energia (no *gap*) proporcionando o aumento na condutividade destes materiais (MELO, 1987). Além disso, nos semicondutores inorgânicos os dopantes são adicionados na ordem de ppm, enquanto nos polímeros orgânicos condutores eles representam cerca de 10 a 50% em peso da composição do material. A dopagem de polímeros pode ser obtida por meio de métodos químicos (redox) ou físico (eletrolise). A dopagem química de um polímero orgânico condutor é geralmente feita pela exposição direta do polímero a agentes oxidantes ( $\text{AsF}_5$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2\text{PF}_6$ ,  $\text{NO}_2\text{SbF}_6$ ,  $(\text{FSO}_3)_2$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ ) ou agente redutores (Na, K, Li,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), em fase gasosa ou solução (LITTLE, 1965). Na dopagem eletroquímica, o polímero é depositado em um eletrodo que é colocado em uma solução eletrolítica e submetido a uma diferença de potencial suficiente para oxidar ou reduzir o polímero. A carga positiva ou negativa gerada na cadeia polimérica é neutralizada pelo ânion ou cátion presente na solução.

A dopagem leva à formação de defeitos na cadeia principal e estes defeitos, dependendo do polímero, podem ser do tipo: sólitons, polarons e bipolarons, que são radicais cátions distribuídos na cadeia principal do polímero, responsáveis pelo transporte das cargas ao longo das cadeias poliméricas (BREDAS, 1985; MATTOSO, 1996; MELO, 1987). Os polarons e bipolarons são formados por uma carga positiva, por isto necessitam de uma carga negativa (contra-ânion (A<sup>-</sup>)) para neutralizar a estrutura polimérica.

O modelo dos polarons está baseado na retirada de elétrons  $\pi$ , de poliaromáticos, fazendo com que a cadeia polimérica se reorganize formando um defeito polarizado e deslocalizado ao longo de toda cadeia. O aumento no número de polarons, no sistema polimérico, provoca o aparecimento de interações entre si promovendo a desestabilização da estrutura do polímero. Para minimizar estas interações a cadeia polimérica sofre um outro rearranjo interno, dando origem a outro tipo de defeito chamado de bipolaron (BREDAS, 1985). Esses defeitos, polarons e bipolarons, têm sido empregado para explicar a condutividade nos polímeros condutores. A figura 5 mostra a formação dos polarons e bipolarons na cadeia polimérica da polianilina (BREDAS, 1985; WOLSZCZAK *et al.*, 1995).

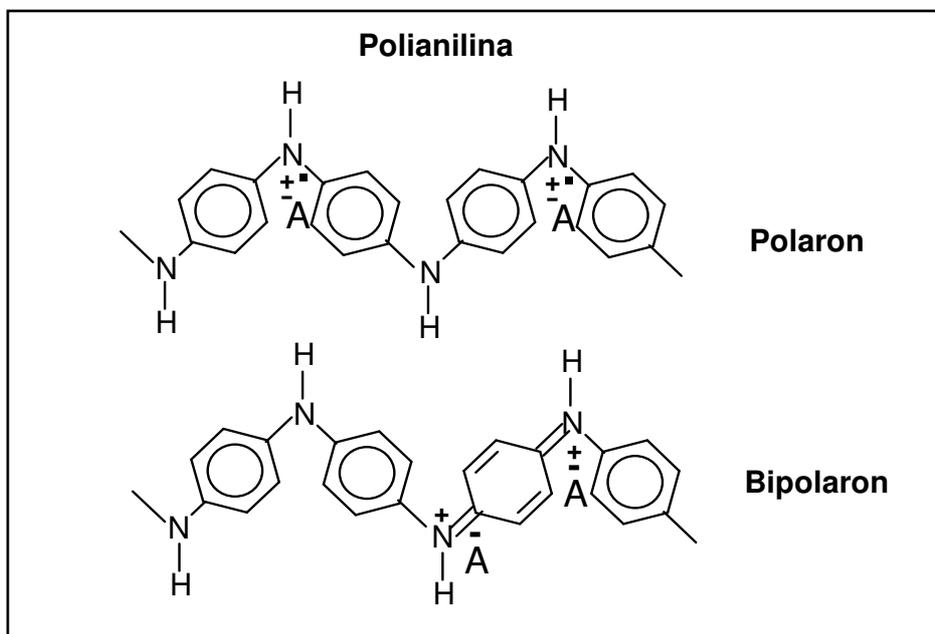


Figura 5: Estruturas químicas dos polarons e bipolarons formados pela dopagem da polianilina.

### 2.3 Efeitos da radiação ionizante na PANI no estado sólido

Em geral, os principais efeitos que a radiação ionizante pode provocar na estrutura molecular de um polímero convencional são: reticulação e cisão das ligações da cadeia principal, formação de radicais livres, duplas ligações conjugadas, formação de produtos gasosos, redução de insaturação existente, produção de novas insaturações, etc. Sendo a reticulação e a cisão da cadeia principal os efeitos de maior atenção, pois podem provocar alterações significativas nas propriedades físicas do material (ARAÚJO, 1991; CLEGG, COLLYER, 1991; DOLE, 1973; HARMON *et al.*, 1996; O'DONNELL, SANGSTER, 1970).

Apesar do grande número de publicações dedicadas ao estudo dos polímeros condutores, a análise dos efeitos da radiação ionizante neste material ainda está em fase de desenvolvimento. Sabe-se que estes polímeros sofrem mudanças no seu estado de oxidação e na sua estrutura molecular, e que algumas destas mudanças alteram sua condutividade. Experimentalmente foi observado que a condutividade varia com a dose de radiação, porém os mecanismos de interação da radiação com o material polimérico condutor ainda não estão completamente estabelecidos (LIMA *et al.*, 1998; YAO *et al.*, 1993; WOLSZCZAK *et al.*, 1995).

A irradiação da PANI no estado sólido tem sido estudada na forma de filmes e na forma de “*pellet*” (pastilhas) (AZEVEDO *et al.*, 1999 (A e B); HAYASHI *et al.*, 1987; HOPKINS *et al.*, 1996; LIMA *et al.*, 1998; TONG *et al.*, 1992; YAO *et al.*, 1993; WOLSZCZAK *et al.*, 1995; WOLSZCZAK, KROH, 1996) e os resultados indicaram que existe uma variação da condutividade deste material em função da dopagem. Entretanto, os resultados experimentais obtidos por alguns destes autores apresentaram controvérsias com relação ao comportamento da condutividade da PANI quando exposta à radiação. Sabe-se que fatores como o estado de oxidação, o ambiente e o nível de dopagem que a PANI apresenta são relevantes e contribuem para as alterações induzidas pela radiação no sistema polimérico (HAYASHI *et al.*, 1987; HOPKINS *et al.*, 1996; LIMA, 1999; MALMONGE, MATTOSO, 1997; TONG *et al.* 1992; YAO *et al.*, 1993), esta informação possibilita explicar as controvérsias existentes em experimentos realizados em condições distintas.

Resultados experimentais mostraram que o sal de poli(Esmeraldina) apresenta um aumento em sua condutividade elétrica de 2,2 para 2,7 S.cm<sup>-1</sup>, quando exposto a uma fonte de Co<sup>60</sup> (taxa de dose de 34 Gy / h) a uma dose de 0,4 MGy (YAO *et*

*al.*, 1993). Porém, segundo outros autores, a condutividade deste sal diminui de 0,72 para 0,62 S.cm<sup>-1</sup> quando o mesmo é exposto à radiação gama até a dose de 4 MGy (WOLSZCZAK *et al.*, 1995). Visto que as condições experimentais (temperaturas, as condições ambientes, metodologia de síntese e a metodologia para medida da condutividade) são informações de caráter relevante para avaliação dos resultados, e considerando que estes dados não foram devidamente analisados e relatados pelos pesquisadores (YAO *et al.*, 1993; WOLSZCZAK *et al.*, 1995), já era de se esperar essa diferença nos resultados.

A falta de compreensão dos mecanismos de interação da radiação com a PANI gerou a necessidade de um maior aprofundamento no estudo dos efeitos da radiação neste polímero, pois só assim seria possível se estabelecer um mecanismo que explicasse o efeito da radiação gama na condutividade elétrica da PANI e principalmente as discrepâncias nos resultados apresentados.

Visando uma melhor compreensão dos mecanismos de interação da radiação com a PANI, em 1999, Lima estudou os efeitos da radiação gama nas propriedades elétricas deste polímero e propôs um mecanismo que possibilita explicar estes efeitos (LIMA, 1999).

### **2.3.1 Mecanismos de interação da radiação gama (<sup>60</sup>Co) com a PANI**

Sabe-se que a água tem um papel importante na condutividade da polianilina (ANGELOPOULOS *et al.*, 1987). Desta forma, para a elaboração de um mecanismo radiolítico é necessário considerar inicialmente a influência das moléculas de água contidas dentro do sistema polimérico (PANI), pois como se viu no item anterior, mesmo em condições normais a condutividade depende da umidade e esta deve ser modificada mais ainda quando a radiação interage com o polímero.

Segundo alguns autores, dependendo das condições de irradiação, o processo de radiólise da água resulta na formação de várias espécies radiolíticas (HUGHES, 1973; ISHIGURE *et al.*, 1995; SUNARYO *et al.*, 1995; SWORSKI, 1954). Considerando a existência de moléculas de água na PANI é importante ressaltar que as espécies radiolíticas geradas durante a irradiação deste material poderão reagir com a PANI provocando mudanças na cadeia polimérica e, conseqüentemente, alterações nas

propriedades elétricas do polímero. Desta forma, o modelo proposto para explicar o comportamento elétrico da PANI exposta à radiação deve considerar a radiólise da água existente no sistema.

Quando a radiação interage com a PANI, a uma determinada temperatura e umidade relativa do ar, dois fenômenos podem acontecer simultaneamente: a oxidação da cadeia polimérica e a radiólise de moléculas de água absorvidas no polímero. A figura 6 apresenta o modelo desenvolvido por Lima, em 1999, para explicar o comportamento da resistência elétrica da PANI exposta à radiação gama do  $^{60}\text{Co}$ .

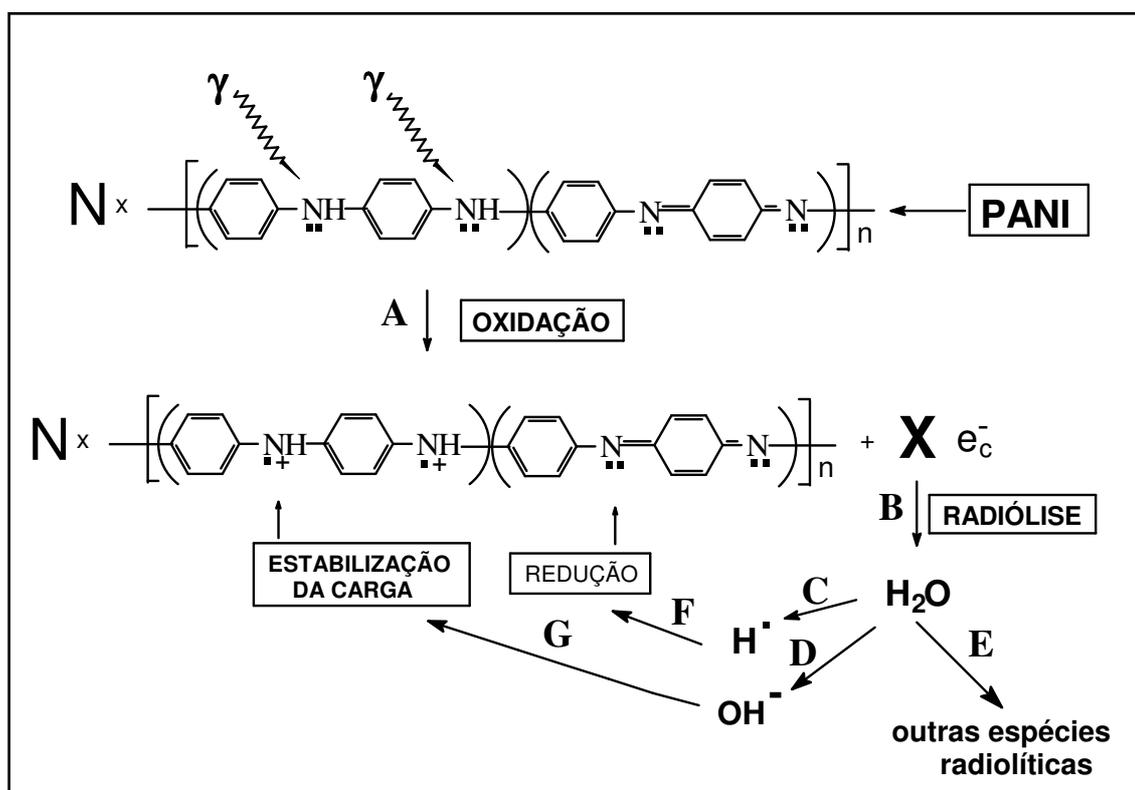


Figura 6: Modelo para o mecanismo da interação da radiação gama ( $^{60}\text{Co}$ ) com a PANI em presença de moléculas de água

A interação da radiação gama ( $E = 1,17$  e  $1,33$  MeV,  $^{60}\text{Co}$ ) com a PANI ocorre preferencialmente por efeito Compton, uma vez que polímeros orgânicos sintéticos são constituídos por átomos leves. Essa interação pode ser vista da seguinte forma: os fótons ao interagirem com o polímero (AB) geram íons ( $\text{AB}^+$ ) e elétrons compton ( $e_c^-$ ); os elétrons compton ao interagirem com outras moléculas do polímero perdem sua energia cinética produzindo íons ( $\text{AB}^+$ ), elétrons secundários ( $e_k^-$ ) e/ou moléculas excitadas ( $\text{AB}^*$ ). Os elétrons secundários tem energia suficiente para ionizar e excitar várias moléculas

poliméricas (ou de água), antes de ser capturado pelo meio, podendo assim ser absorvido por uma molécula neutra (formando um ânion – AB<sup>-</sup>) ou se recombinar com um cátion (produzindo moléculas excitadas – AB<sup>\*</sup>). As moléculas excitadas formadas podem ser dissociadas em radicais (AB<sup>•</sup> + AB<sup>•</sup>), íons (AB<sup>+</sup> + AB<sup>-</sup>) ou dissipar sua energia e voltar a seu estado inicial (AB).

As expressões a seguir representam: **(1)** a interação primária de um fóton com um polímero; **(2, 3)** a interação do elétron compton com o polímero; **(4, 5)** a interação de elétrons secundários com o polímero; **(6, 7, 8)** comportamento das moléculas excitadas; e **(9)** interação de elétrons compton ou secundário com a água.



**(4)**



Na expressão **(9)** X representa outras espécies radiolíticas geradas em proporção insignificante para as condições de irradiação utilizadas, são elas: H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>\*</sup>, OH<sup>•</sup>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc. Com relação as energias dos fótons: hv > hv' > hv''.

Portanto, em particular, a radiação gama (<sup>60</sup>Co) ao interagir com a PANI provoca a liberação de elétron Compton (Expressão 1), esse elétron tem energia suficiente para ionizar várias moléculas de PANI provocando a oxidação da cadeia polimérica (Expressão 2) por meio da retirada de elétrons de sua estrutura. Com a saída destes elétrons são geradas cargas positivas que torna o polímero carregado, como mostra a figura 6 A. Desde que a PANI é um polímero higroscópico (ANGELOPOULOS *et al.*, 1987) o modelo propõe que ocorre simultaneamente a oxidação do polímero e a radiólise das moléculas de água, formando várias espécies radiolíticas (Expressão 9). Dentre as espécies geradas o H<sup>•</sup>

e a  $\text{OH}^-$  são as espécies mais relevantes para o modelo, pois interagem efetivamente com a PANI provocando diferentes efeitos, como é mostrado na figura 6 F e G. O  $\text{H}^\bullet$  age como redutor enquanto a  $\text{OH}^-$  estabiliza a carga positiva, comportando-se como contra-ânion e desta forma dopando a PANI (LIMA, 1999).

Considerando o mecanismo de interação da radiação gama com a PANI, pode-se concluir que as mudanças na condutividade da PANI estão diretamente relacionadas com o grau de umidade existente no sistema polimérico.

O modelo, proposto por Lima em 1999, explica as variações na resistência elétrica baseando-se na oxidação do polímero e na radiólise da água na estrutura polimérica, em que a quantidade de água é extremamente importante na análise dos resultados. Os resultados experimentais mostraram que para amostras dopadas, na ausência da umidade, o efeito da radiação é sempre o da oxidação da cadeia polimérica levando o polímero cada vez mais a um estado de oxidação maior e conseqüentemente a um aumento da resistência elétrica do filme. Enquanto que para a PANI irradiada na presença de umidade, dependendo do estado inicial em que ela se encontre (levemente oxidada, levemente reduzida ou desdopada), o efeito observado é uma combinação da oxidação da cadeia polimérica com a radiólise das moléculas de água, resultando na diminuição da resistência elétrica.

No caso do filme estar levemente oxidado, o efeito da radiação no polímero no estado dopado é fazer com que a água sofra radiólise produzindo  $\text{H}^\bullet$  que irá reduzir a PANI fazendo com que a resistência diminua, ou seja: o polímero volta ao estado de oxidação onde a condutividade é máxima. Uma vez que a quantidade de água absorvida é finita, quando esta acaba o processo passa a ser oxidativo, levando o polímero a um estado mais oxidado, com conseqüente aumento da resistência elétrica.

Também, pode-se explicar o comportamento da PANI considerando que o polímero dopado encontra-se levemente reduzido ou levemente desdopado. No primeiro caso, ao ser irradiado, o processo é puramente oxidativo, de início a condutividade aumenta pelo fato do polímero estar sendo levado pela irradiação ao estado de oxidação ideal. Após este ponto a contínua oxidação do polímero, por meio da irradiação, leva a PANI a um estado de oxidação elevado resultando na diminuição da condutividade. No segundo caso, a desdopagem pode ser provocada durante a secagem, quando algumas moléculas de HCl podem ser retiradas do sistema polimérico com conseqüente desdopagem parcial da amostra. Assim, o processo pode ser explicado pela oxidação do polímero criando um

defeito do tipo  $H^+$  na sua estrutura que combinado com  $OH^-$  (contra-ânion), gerados durante a radiólise de moléculas de água existentes no polímero, promovendo a dopagem do polímero e resultando no aumento inicial da condutividade. Com o fim da radiólise das moléculas de água existentes no sistema polimérico, a contínua oxidação do polímero resulta no aumento da sua resistência.

## **2.4 Aspectos gerais sobre dosimetria**

Apesar do termo radiação ser aplicado a todas as formas de emissão de energia em eventos nucleares, existem na verdade diferenças características e significantes entre os vários tipos de radiações emitidas sob várias circunstâncias de excitação nuclear. Basicamente é possível distinguir entre emissão de radiação eletromagnética resultante de transições entre estados excitados de um dado núcleo, e a radiação de uma partícula, representando transformações ou ejeção de um ou mais núcleons de um núcleo atômico (THAUHATA, ALMEIDA, 1984).

De um modo geral, nenhum método ou sistema de detecção pode ser igualmente aplicado a mais de um tipo de radiação ou mesmo a mais de um certo alcance limitado da energia da radiação. Por isso, diferentes tipos de detectores devem ser utilizados para cada caso (ATTIX, ROESCH, 1966; THAUHATA, ALMEIDA, 1984). Sendo assim, o desenvolvimento de novos sistemas dosimétricos é de extrema importância para possibilitar o aumento do uso das radiações, pois a existência destes detectores possibilita a monitoração em diferentes tipos de aplicações.

## **2.5 Dosímetros**

A detecção da radiação é baseada na interação química ou física da radiação com a matéria. Sistemas físicos de detecção, que são os mais comuns, são classificados de três modos: (1) pelo meio em que a interação ocorre (líquido, sólido ou gasoso); (2) pela natureza do fenômeno físico produzido (excitação ou ionização); (3) pelo tipo de pulso eletrônico gerado (amplitude do pulso é proporcional a energia liberada na interação). Quanto à natureza do fenômeno os sistemas dosimétricos podem ser classificados em: físicos (câmara de ionização e calorímetros); químicos (dosímetros de Fricke); e de estado

sólido (dosímetros termoluminescentes, plásticos e de vidro) (THAUHATA, ALMEIDA, 1984).

A escolha do detector a ser utilizado para a monitoração depende do tipo da radiação, da sua energia e do intervalo de dose a ser medido. Os detectores empregados nestas medidas são: a câmara de ionização, o contador proporcional, o detector Geiger-Müller, detectores cintiladores e detectores de estado sólido (ATTIX, ROESCH, 1966; GARCIA, 1997; OLIVEIRA, MOTA, 1993; THAUHATA, ALMEIDA, 1984).

Além da espectrometria e dos estudos com radionuclídeos, destacam-se dois objetivos distintos para medida das radiações: (1) determinação da atividade de fontes de radiação, nesse caso o detector é então utilizado como contador de partículas; e (2) avaliação da dose pontual profunda “Hp” (extensiva a corpo inteiro – monitoração individual) ou superficial “Hx” no meio em que a radiação interage, dessa forma o detector é utilizado como dosímetro (THAUHATA, ALMEIDA, 1984).

Os dosímetros pessoais podem ser divididos em dois grupos: os de leitura direta ou quase direta e os de leitura indireta. Os dosímetros de leitura direta ou quase direta são chamados de dosímetros de alerta (ou absolutos), e são menos precisos, mais versáteis, e fornecem ao usuário a dose ou taxa de dose em qualquer instante. Já os de leitura indireta, também chamados de dosímetros de corpo inteiro (ou relativos), são mais precisos, mas necessitam de um processamento para a sua leitura (filme dosimétrico e o dosímetro termoluminescente - TLD) (INTER. ATOMIC ENERGY AGENCY, 1977; SCAFF, 1997).

O objetivo da monitoração é fornecer dados para estimar a dose equivalente efetiva e a dose equivalente nas partes do corpo do trabalhador exposto à radiação. Estas doses são determinadas pelo emprego de um ou mais dosímetros utilizados continuamente pela pessoa exposta à radiação. Em algumas circunstâncias, tais como operação em áreas de elevada taxa de exposição, recomenda-se o uso de dosímetros de leitura imediata. De modo geral é suficiente que a pessoa utilize o dosímetro no tórax. Em situações em que há diferentes energias, deve-se utilizar vários dosímetros.

Um sistema de monitoração pessoal deve usar dosímetros com as seguintes especificações:

- a) Perda mínima do registro da dose acumulada durante o período de medida sob as condições em que eles estão sendo usados;
- b) Nenhuma interferência no desempenho das atividades dos trabalhadores;

c) Fácil identificação, de modo a facilitar seu destino e a leitura correta das doses registradas.

## **2.6 Caracterização de materiais como dosímetros**

Para caracterização de um sistema de monitoração dosimétrica devem ser observados alguns requisitos básicos. Estes requisitos são essenciais para que haja uma garantia de que a resposta do material seja proporcional a dose recebida pelo mesmo. Sendo assim, um material dosimétrico deve ser avaliado de acordo com as seguintes características:

### *1- Resposta em função da dose absorvida*

Geralmente é utilizado o termo “linearidade de resposta em função da dose”, no entanto podemos generalizar esta etapa como sendo o estudo da “proporcionalidade de resposta em função da dose absorvida”. Desde que o objetivo destes ensaios é obter mecanismos que associem a dose absorvida com as respostas do material, a proporcionalidade pode ocorrer de forma não linear, o importante é que haja uma correlação associada à resposta do material. Com relação as outras características, citadas a seguir, não é necessário que sejam completamente atingidas, porém o material deverá possuir as características associadas ao tipo de aplicação ao qual será utilizado.

### *2 – Sensibilidade de resposta*

Os materiais dosimétricos devem possuir alta sensibilidade. Este requisito avalia se o material analisado permite que sejam obtidas respostas precisas mesmo quando exposto a baixas variações de dose.

### *3 – Intervalo de resposta*

O estudo do intervalo de resposta possibilita a determinação do intervalo de dose adequado para utilização do material. Dentro deste intervalo, definido pelos testes, o dosímetro deverá apresentar respostas precisas durante sua exposição à radiação. Evidentemente, de acordo com as condições ambiente determinadas para seu uso.

### *4 – Dependência com a taxa de dose*

Os materiais dosimétricos devem apresentar independência de resposta em função da taxa de dose a qual esteja exposto. Essa independência garante que o material apresentará resposta similar mesmo quando exposto a fontes com diferentes taxas de dose.

#### *5 – Estabilidade de resposta*

O estudo da estabilidade da resposta em função do tempo, também conhecido como desvanecimento, é realizado para garantir que não haverá perda do registro da dose absorvida pelo material. No entanto, podem ocorrer pequenas variações que estejam dentro dos limites de utilização do material e seu comportamento deve ser conhecido e mensurável para que essa perda seja corrigida numericamente e esse material possa ser empregado.

#### *6 – Dependência energética*

Este teste é realizado para garantir que a resposta do material seja similar mesmo quando exposto a feixes de radiação com diferentes energias, caso contrário será necessário fazer correções para as regiões onde haja dependência energética.

Além dos testes acima citados também devem ser realizados experimentos para definir as melhores condições de estocagem, a independência da resposta com relação ao ângulo de incidência da radiação e a possibilidade de reutilização do material dosimétrico.

Para utilização de um material como dosímetro não é necessário que ele atenda a todos os requisitos citados anteriormente. No entanto, de acordo com os testes realizados pode-se definir as condições de uso de cada material e os limites de utilização para cada área de aplicação (ATTIX, 1986; BECKER, 1973).

### **2.7 Polímeros sintéticos utilizados em dosimetria de altas doses**

Os polímeros sintéticos, dentre outros materiais, vêm ganhando espaço como material de referência para as monitorações em processos dosimétricos. O uso deste tipo de material está relacionado a necessidade de implantação de novas técnicas e novos materiais que possuam medidas mais precisas, quando empregados em atividades que

envolvam o uso de radiação. A área dosimétrica necessita de materiais que possibilitem o mapeamento de dose, de sistemas óticos para irradiação de alimentos, de dispositivos sólidos com leitura em tempo real e de dispositivos para medidas de altas taxas e largos intervalos de dose. Atualmente os polímeros que são utilizados (ou que estão em estudo) com o intuito de atender as citadas necessidades são os seguintes: poli(metacrilato de metila), poliestireno, poli(tetrafluoretileno), polipropileno, poli(cloreto de vinila), poli(álcool vinílico) e polianilina. Esses materiais poliméricos encontram aplicação na dosimetria de altas doses (dosimetria industrial) como, por exemplo, a radioesterilização de alimentos e artefatos médico-hospitalares.

O poli(metacrilato de metila) ou PMMA colorido (PERSPEX), também referenciado como GAMMACHROME YR™, é utilizado para monitoração de dose no intervalo de 100 a 300 Gy. Porém, de acordo com o corante utilizado, sua coloração pode variar (amarelo/vermelho; vermelho/verde; azul/azul escuro) e sua leitura é feita por espectrofotometria. Por outro lado, o PMMA azul apresenta linearidade de resposta para o intervalo de 5-40 kGy, quando exposto à radiação gama do  $^{60}\text{Co}$ . Esse material é estável a temperaturas menores que  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , à umidades relativas menores que 76% e quando acondicionado na ausência de luz (até 3 semanas) (KHAN, AHMAD, 1990). Já os filmes de PMMA contendo  $\alpha$ -tertiofeno (3T) com corante vermelho-verde ou vermelho, expostos à radiação gama e a feixes de elétrons (doses  $> 2.10^6$  Gy, T(20-65 $^{\circ}\text{C}$ ) e a umidade relativa de 50-80%, são sensíveis para aplicações dosimétricas no intervalo de 10kGy – 1 MGy. Os resultados mostram que a taxa de dose influencia na resposta, porém para taxas variando de 80 a  $3,6.10^4$  Gy/min este filme apresenta linearidade de resposta entre o log(taxa de dose) e a sensibilidade do sistema (RUSSO *et al.*, 2002).

Filmes de poliestireno contendo  $\alpha$ -tertiofeno, com corante vermelho-verde ou vermelho, também foram estudados nas mesmas condições citadas para o PMMA e apresentaram respostas similares, com menos sensibilidade, às exposições da radiação no intervalo de 10kGy – 1MGy (RUSSO *et al.*, 2002).

O teflon [poli(tetrafluoretileno)] é utilizado na confecção do dosímetro denominado de SUNNA®. Ele tem sua aplicabilidade direcionada para a faixa de irradiação de alimentos e é formado a partir de um filme de teflon contendo LiF. Esse dosímetro tem sido aplicado em intervalos de dose de 50-200 kGy para medidas de radiação gama, bremsstrahlung (raio X) e elétrons. Suas características luminescentes foram caracterizadas através de técnicas de fluorimetria. A umidade e a taxa de dose não provocam variações

significantes nas leituras durante a espectrofotometria. Porém, apresenta dependência com a temperatura (KOVÁCS *et al.*, 2000; KOVÁCS *et al.*, 2002).

Filmes de teflon co-polimerizado com ácido acrílico e tingido com corantes são utilizados para dosimetria gama na região de 10-180 kGy. Este material não apresenta dependência com a espessura, com a umidade relativa (33-76%), e com a taxa de dose (2,85 – 5,7 kGy/h). Entretanto, apresenta dependência com a temperatura (ABDEL REHIM *et al.*, 1993).

O polipropileno com enxertos de poli(ácido acrílico) e corantes verdes tem sido usado em estudos para aplicações de dosimetria gama ( $^{60}\text{Co}$ ), no intervalo de doses de 5-400kGy. Resultados experimentais mostraram que a reprodutibilidade da resposta não depende da espessura (50-100 $\mu\text{m}$ ). Porém, com a mudança do tipo de corante, este material pode apresentar variações de até 5% em sua resposta quando expostos sob umidades relativas menores que 60%, desta forma considera-se que não há dependência neste intervalo de umidade. No entanto, quando este material é exposto a umidades maiores que 60% apresenta dependência de resposta (ABDEL FATTAH *et al.*, 1999).

O poli(cloreto de vinila) com corante (azul, vermelho e preto) exposto à radiação gama, ultravioleta e feixe de elétrons, vem sendo estudado para uso no intervalo de dose de 1- 100 kGy. As medidas da absorvância apresentaram variações mensuráveis quando este material foi exposto à radiação. Desta forma, é possível relacionar a absorvância com a dose recebida por este material, indicando a possibilidade de utilização deste sistema como dosímetro fotocromático (SIDNEY *et al.*, 1990).

Abdel Rehim e Abdel-Fattah (1993) estudaram o poli(álcool vinílico) misturado a corantes (amarelo e azul); expostos a doses de 16 kGy, 20 kGy e 50 kGy; taxas de dose de 5,5 kGy/h, 2,5 kGy/h e 0,18 kGy/h; espessuras de 0,1 mm, 0,07 mm e 0,03 mm; e também variaram a temperatura e a umidade relativa durante as irradiações. Os resultados mostraram dependência (de acordo com o corante utilizado) com a concentração dos corantes, as espessuras, a temperatura, a umidade e a taxa de dose. Porém, a análise geral dos resultados sugere que este tipo de polímero pode vir a ser utilizado para monitoração de rotina em processos que envolvam aplicações de altas doses de radiação.

Estudos realizados com amostras de polianilina desdopada associada a poli(cloreto de vinila) e a  $\text{SF}_6$  (gás dopante), expostas à radiação gama do  $^{60}\text{Co}$ , no intervalo de dose de  $10 - 10^5$  Gy e para doses acima de 1 MGy, apresentaram aumento na condutividade elétrica deste polímero. Os resultados apresentados sugerem que este

material pode vir a ser utilizado em aplicações dosimétricas. No entanto, algumas dificuldades precisam ser superadas, como por exemplo: o controle da atmosfera ambiente; as amostras com gás dopante devem estar em câmaras seladas (ampolas) cujas aberturas devem ser sob atmosfera inerte (de nitrogênio); e as medidas não são realizadas em tempo real (OKI *et al.*, 1994; OKI *et al.*, 1996).

Um composto de PANI com estearato de cádmio exposto a raios X, na forma de filmes de Langmuir-Blodgett, foi estudado e apresentou variações em suas propriedades elétricas. Essas variações na condutividade elétrica foram similares a de uma dopagem ácida. As análises dos resultados mostraram que os filmes preparados e irradiados sob esse procedimento apresentam dependência com a umidade relativa e com a espessura, e que seus espectros de ultravioleta são alterados (DHANABALAN *et al.*, 1998; MALMONGE *et al.*, 1999).

O nosso grupo de pesquisa vêm desenvolvendo trabalhos com a polianilina (PANI) com o objetivo de estabelecer este polímero na área dosimétrica. A particularidade que pode ser destacada é que os ensaios experimentais são realizados com filmes de PANI dopada sobre substratos isolantes onde estão distribuídos eletrodos que permitem as leituras das variações da condutividade elétrica em tempo real (ARAÚJO, AZEVÊDO, 1997; AZEVÊDO *et al.*, 1999 (A e B); LIMA *et al.*, 1998; LIMA, 1999; LIMA *et al.*, 1999). Os filmes de PANI dopada, irradiados com radiação gama do  $^{60}\text{Co}$ , apresentaram linearidade de resposta para dose acima de 1 kGy, porém possuem dependência com a umidade relativa (LIMA *et al.*, 2001; PACHECO *et al.*, 2001; PACHECO *et al.*, 2003). Os resultados obtidos comprovaram a potencial aplicabilidade deste polímero em dosimetria, e seu comportamento para doses maiores que 1 kGy possibilita sua aplicação na área industrial (altas doses).

## CAPÍTULO III

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Resultados preliminares, obtidos por Lima em 1999, indicaram a necessidade de melhoria da resistência mecânica e dos contatos entre o filme de PANI, os eletrodos e o suporte ao qual estão depositados. Por isso, antes da caracterização da PANI como material dosimétrico, foram realizados experimentos com a finalidade de suprir as necessidades acima citadas. Sendo assim, este trabalho foi desenvolvido em duas etapas. ETAPA I: estudo de novas metodologias para preparação de filmes de PANI com melhor resistência mecânica e melhor adesão ao substrato ao qual estão depositados. ETAPA II: caracterização do filme de PANI, estabelecido na etapa I, como dosímetro para radiação gama do  $^{60}\text{Co}$  em altas doses.

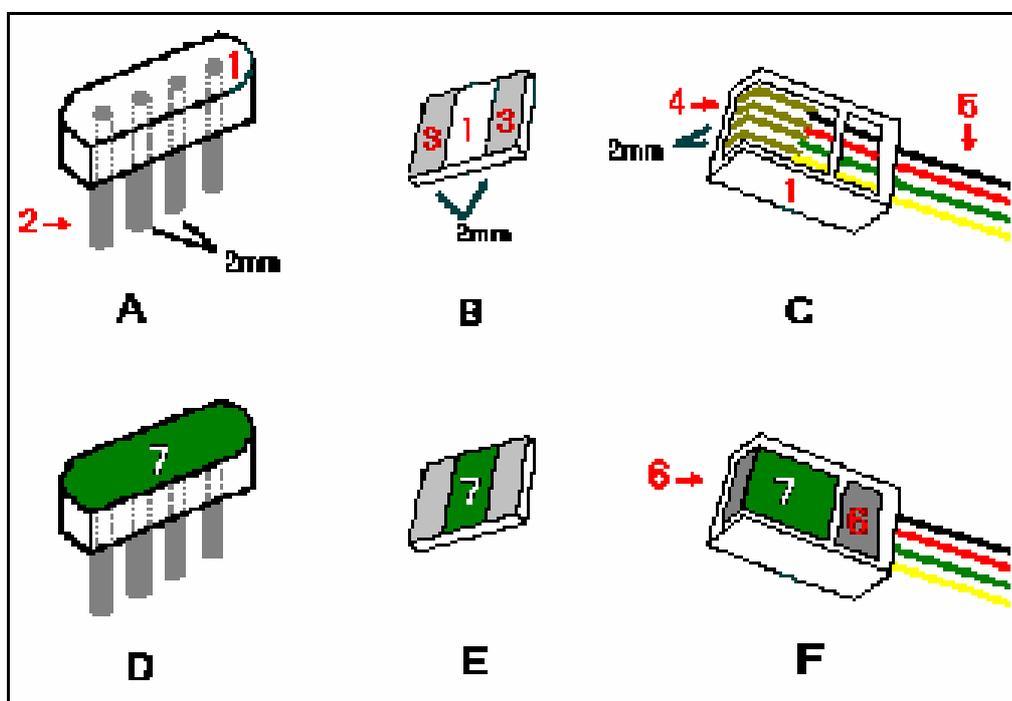
#### 3.1 Preparação dos filmes

Nesta etapa foram desenvolvidos e testados novos métodos para preparação dos filmes de PANI, cujo objetivo foi obter filmes mecanicamente mais resistentes, uma melhor conexão entre os filmes/suportes/eletrodos, e melhorar sua condutividade elétrica. Os filmes preparados por cada método (I, II, III, IV e V) foram comparados e os resultados forneceram as informações necessárias para utilização de cada tipo de filme nas melhores condições de aplicação.

### 3.1.1 Filme I

A PANI utilizada para formação destes filmes foi sintetizada pelo processo químico oxidativo. Este tipo de rota sintética possibilita a confecção dos filmes sobre suportes de acrílico (PMMA) que contém os eletrodos de grafite, que será utilizado durante os ensaios experimentais (ARAÚJO, AZEVÊDO, 1997).

As amostras de PANI dopada foram sintetizadas sobre a superfície de suportes de acrílico, previamente preparados, com quatro eletrodos de grafite em linha, separados aproximadamente por 2mm (Figura 7A).



**1** = PMMA; **2** = eletrodo de grafite; **3** = eletrodo de prata  
**4** = eletrodo metálico; **5** = fiação; **6** = DUREPOX; **7** = PANI dopada

Figura 7: Suportes utilizados para deposição dos filmes de PANI dopada:

(A, B, C) sem filme e (D, E, F) com filme.

Para preparação destes suportes, figura 7 A, inicialmente sua superfície foi friccionada sobre uma lixa fina, para tornar a superfície mais áspera, facilitando a adsorção do agente oxidante, conseqüentemente, melhorando a aderência do filme na superfície do suporte durante a polimerização. Depois os suportes foram lavados com detergente e água em abundância. Depois de seco, o suporte foi friccionado por alguns minutos sobre uma

superfície de vidro contendo o agente oxidante (óxido de manganês -  $MnO_2$ ). Uma camada fina e uniforme de  $MnO_2$  é formada sobre a superfície do suporte, que em seguida é colocado para reagir com a solução de cloridrato de anilina (0,5M anilina em HCl 1M) por 4 horas. Ao final deste procedimento os filmes de PANI dopada encontram-se depositados na superfície do suporte (Figura 7 D). Esses filmes foram imersos em água destilada (10 min) e em seguida em uma solução de HCl 1M (30 min).

Os filmes foram acondicionados sob agente secante (sílica gel azul) por 24 horas, para remover o excesso de água adquirido durante o processo de síntese. Após a exposição ao agente secante estes filmes encontram-se parcialmente secos, e foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e pelas medidas de resistência elétrica. Esses filmes não possuem resistência mecânica suficiente para realização de ensaios quantitativos, por isto sua resistência mecânica foi observada qualitativamente.

### 3.1.2 Filme II

Para preparação destes filmes foi utilizada uma solução de polianilina em ácido fórmico. A PANI, utilizada para preparação desta solução, foi sintetizada usando-se uma solução de cloridrato de anilina (anilina 0,5M em HCl 1M) sob agitação em um banho de gelo com temperatura variando de 0 a 10 °C ( $\pm 5$  °C), e em seguida foi adicionada lentamente uma solução de persulfato de amônia 0,8M (agente oxidante). Depois deste processo, o sistema reacional foi mantido sob agitação por aproximadamente 30 horas até a completa precipitação da PANI (WEI *et al.*, 1994).

A PANI (em pó) resultante desta síntese apresenta-se na forma dopada e sua purificação foi feita por meio de lavagens sucessivas com água destilada e acetonitrila.

Como a PANI dopada não dissolve no ácido fórmico foi necessária uma prévia desdopagem deste polímero. Essa desdopagem foi feita tratando-se a PANI dopada com hidróxido de amônio 1M ( $NH_4OH$ ) por 24 horas. Em seguida a PANI desdopada foi lavada (água destilada), seca (sílica gel) e caracterizada por infravermelho como no procedimento anterior.

A dissolução da PANI desdopada no ácido fórmico faz com que ocorra sua dopagem. Com um bastão de vidro foram espalhadas algumas gotas da solução 2% (PANI

dopada / ácido fórmico) sobre os suportes descritos na figura 7 **A** e **B**. Com a evaporação do ácido o filme foi formado sobre os suportes (Figura 7 **D** e **E**).

A utilização desse método de preparação do filme visa a melhoria da resistência mecânica dos filmes. A presença do ácido fórmico faz com que os filmes formados tenham melhor aderência aos suportes e também uma melhor resistência mecânica, dificultando o desprendimento e a fragmentação dos filmes durante os experimentos. A melhora na aderência e na resistência mecânica foi observada de forma qualitativa.

A confecção dos filmes por esse método é mais demorada pelo fato de ser necessário a preparação da PANI dopada na forma de pó, e em seguida a preparação da solução a 2% em ácido fórmico. No entanto, depois de preparada a solução 2% a confecção dos filmes é bem mais fácil do que o procedimento descrito no item 3.1.1 (Filme I).

A adição dos eletrodos de prata, representados na figura 7 **B**, foi feita após a secagem dos filmes. Com a ajuda de uma espátula, uma pequena fração de uma solução condutora de prata foi espalhada nas extremidades dos filmes.

### **3.1.3 Filme III**

Os filmes do tipo III foram preparados da mesma maneira que os filmes II, descrita no item 3.1.2. No entanto, nesta etapa foi utilizado um novo suporte (Figura 7 **C**). Este suporte é vendido comercialmente (Conector RJ11 – plug telefônico), possui quatro eletrodos metálicos conectados a uma fiação. Ele é de baixo custo e seu sistema, para leitura das resistências, é similar ao do suporte com os eletrodos de grafite (Figura 7 **A**).

Antes da formação dos filmes foram necessárias algumas adaptações nos conectores. Inicialmente foram retiradas as placas de polímero, existentes entre os eletrodos metálicos. Depois as frestas, por onde a solução poderia escoar, foram fechadas com DUREPOX (Figura 7 **F**). Finalmente, algumas gotas da solução 2% (PANI dopada / ácido fórmico) foram colocadas sobre os eletrodos (Figura 7 **F**). Com a evaporação do ácido os filmes foram formados sobre os conectores. Esses filmes foram tratados com HCl 1M (3h) para efetivar sua dopagem.

### **3.1.4 Filme IV**

Os filmes do tipo IV foram preparados conforme o item 3.1.1 e depois foram adicionadas algumas gotas de ácido acrílico sobre sua superfície. O objetivo deste recobrimento foi promover a polimerização deste ácido, formando o poli(ácido acrílico) quando o filme fosse exposto à radiação. A formação do poli(ácido acrílico) sobre o filme de PANI dopada melhoraria a resistência mecânica da PANI e protegeria o filme das condições ambiente.

### **3.1.5 Filme V**

Para preparação dos filmes tipo V, o agente oxidante ( $MnO_2$ ) foi misturado a uma solução do poli(ácido acrílico) e a água destilada na proporção de 2:1:1 em peso. A solução viscosa foi depositada na superfície do suporte (Figura 7 A) com o auxílio de uma espátula, dando origem a uma fina película (após a secagem). Em seguida, o suporte foi imerso em uma solução de cloridrato de anilina por 3,5 horas. Depois de formados, os filmes foram imersos em água destilada (10min) e posteriormente em HCl 1M (30 min). Os filmes foram acondicionados por 24 horas e caracterizados por infravermelho e medidas de resistência elétrica.

## **3.2 Medidas da espessura dos filmes**

Os filmes do tipo I possuem espessura médias de 0,024 mm. Essa espessura foi determinada conforme metodologia descrita por Laranjeira (1996), onde inicialmente a superfície de quatro substratos de PMMA, com dimensões de (21x8x5)mm, foram niveladas; em seguida a metade da superfície de cada substrato foi submetida ao processo de deposição do oxidante (por fricção) e a polimerização da anilina. Ao final deste procedimento obteve-se uma camada de polianilina depositada sobre a metade de cada substrato.

As medidas das espessuras, do filme tipo I, foram feitas após sua secagem, usando um micrômetro. Mediu-se a espessura do substrato sem o filme de PANI dopada e a escala foi zerada neste valor. Em seguida, mediu-se a espessura do filme em três postos

diferentes para cada substrato. Essa medida foi realizada dez vezes para cada ponto. A partir dos dados obtidos, calculou-se o valor médio da espessura do filme com seus respectivos desvios padrão.

A espessura dos filmes V, preparados conforme o item 3.1.5, foi medida com um paquímetro digital Mitutoyo. A metodologia utilizada para obtenção dessas espessuras foi a diferença entre a espessura do suporte sem e com o filme de PANI dopada. Para isso, foram obtidas as médias das espessuras de 22 filmes a partir da média aritmética de 8 medidas, distribuídas conforme os pontos (■) representados na figura 8, e para cada um dos filmes analisados. Esse processo foi repetido para cada um dos 22 filmes analisados.

Os filmes preparados por esse método apresentam espessuras médias de  $0,21 \pm 0,08$  mm.

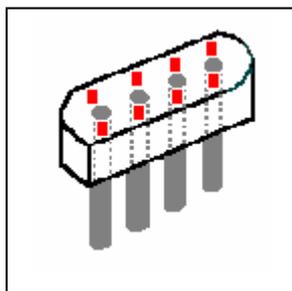


Figura 8: Suporte de acrílico (PMMA) utilizado como substrato. (■) Marcação dos pontos utilizados para determinação das espessuras dos filmes de PANI dopada (tipo V)

### 3.3 Medidas da resistência elétrica

As medidas das resistências elétricas foram realizadas à temperatura ambiente no interior da câmara de irradiação ( $23^{\circ}\text{C}$ ) utilizando-se o método das duas pontas (HOPKINS *et al.*, 1996).

A resistência de um material pode ser calculada usando a equação abaixo, onde: “L” é comprimento entre os eletrodos; “A” é a área normal à direção da corrente elétrica; e “ $\rho$ ” a resistividade que é uma propriedade específica de cada substância.

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

Como a condutividade ( $\sigma$ ) é o inverso da resistividade, é possível se converter os valores das resistências medidas experimentalmente para valores de condutividade utilizando-se a equação a seguir (HALLYDAY *et al.* 1996, TIPLER, 1995).

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{L}{A}$$

Desde que inicialmente a variação nas resistências das amostras expostas à radiação era grande, as medidas de suas resistências a princípio foram realizadas no intervalo de 5 em 5 minutos; depois de 10 em 10 minutos, e a medida que as variações tornavam-se menores elas passaram a ser registradas em intervalos de tempo maiores. Por esse motivo alguns gráficos apresentam alguns pontos ausentes. Outro motivo para a descontinuidade nos pontos é que em algumas ocasiões não foram coletados dados durante a noite, finais de semana e feriados.

As medidas das variações das resistências elétricas foram feitas se utilizado multímetros digitais MINIPA. Essa medida foi feita conectando-se o multímetro aos eletrodos (grafite, prata ou metálico) representados na figura 7 **A**, **B** e **C**. Nos suportes com eletrodos de grafite e com fiação (Figura 7 **A** e **C**) o multímetro foi conectado, respectivamente, aos dois eletrodos de grafite ou fios centrais.

As medidas das variações das resistências elétricas foram feitas em tempo real (“*in situ*”) à proporção que os filmes estavam sendo irradiados e a unidade de medida foi o ohm ( $\Omega$ ).

### **3.4 Irradiação dos filmes**

A irradiação dos filmes de PANI dopada foi efetuada em um irradiador do tipo “*gamma cell*” com fonte de  $^{60}\text{Co}$  (Cobalt Irradiator, Radionics Laboratory, Scotch Plains, New Jersey, U.S.A.) com taxa de dose de 0,21 Gy / min (em 20 de junho de 2002), do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (DEN/UFPE).

Para a realização das medidas, em tempo real, foram feitas algumas adaptações na “*gamma cell*” de modo a possibilitar as medidas. Para isto foram introduzidos dois pares de fios que conectam a amostra aos instrumentos de medidas de resistência (que estão externos ao irradiador).

As amostras foram colocadas no centro da câmara do irradiador de dimensões: 12 cm de diâmetro e 15 cm de altura. Todas as irradiações foram feitas nas condições ambiente da câmara de irradiação.

### **3.5 Medidas da temperatura na câmara do irradiador “gamma cell”**

Essas medidas foram feitas em tempo real, com o auxílio de um termopar instalado no interior da câmara de irradiação e se conectava externamente ao multímetro utilizado para o registro das leituras.

As medidas foram feitas em horários e dias aleatórios, e durante o período de 26 dias. Esse período foi escolhido de forma que englobasse o tempo necessário para irradiação dos filmes.

A temperatura no interior da câmara, durante o período das leituras, variou de 21 a 24 °C.

### **3.6 Medidas da umidade na câmara do irradiador “gamma cell”**

Para leitura da umidade na câmara foram utilizados dois medidores distintos. O primeiro medidor foi o termômetro úmido e seco da INCOTERM, que foi colocado na parte externa do irradiador e o segundo medidor de umidade foi o humidity da TAYLOR HUMIDIGUIDE, colocado no interior da câmara de irradiação. Com este procedimento foi possível uma comparação entre os valores medidos para umidade relativa do ar dentro e fora da câmara de irradiação.

Por não possuir uma conexão externa, que possibilite a leitura em tempo real, foi necessário a retirada do medidor de umidade do interior do irradiador para o registro da umidade interna. Medidas preliminares indicaram que a umidade relativa no interior da câmara é igual à umidade no ambiente externo ao irradiador. Logo, a umidade durante as irradiações vai depender das condições climáticas. Sendo assim, com o objetivo de quantificar as variações de umidade na sala onde está acondicionado o irradiador, foram feitas medidas no período de 30 dias. Durante este período houve dias secos e chuvosos. A variação da umidade relativa, no período das leituras, foi de 64 a 92%.

### **3.7 Espectroscopia no infravermelho**

Os espectros de infravermelho de todas as amostras foram obtidos com um equipamento de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), modelo IFS-66 da BRUKER, no intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

A preparação das amostras para análise foi feita retirando-se, cuidadosamente da superfície do suporte, os filmes sintetizados pelos variados métodos. Em seguida os mesmos foram misturados ao brometo de potássio (KBr) para serem prensados para formar uma pastilha.

Para amostras líquidas (ácido fórmico e acrílico; poli (ácido acrílico)), o procedimento foi a adição de uma gota do material sobre a pastilha de KBr.

### **3.8 Análise do teor de Mn nos filmes**

Para esta análise foi utilizado um espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), marca SPECTRO, modelo SPECTROFLAME, do Instituto de Tecnologias de Pernambuco (ITEP).

As amostras foram preparadas em cápsulas de porcelana, previamente limpas e secas, onde massas conhecidas de PANI dopada foram colocadas e em seguida calcinadas em uma mufla à temperatura de 500  $^{\circ}\text{C}$  (2 h). O material resultante da calcinação foi colocado em dessecador com sílica gel, e em seguida foi pesado. O material inorgânico obtido após esse processo foi solubilizado com 8 mL de água régia ( $\text{HNO}_3$  /  $\text{HCl}$  na proporção 1:3 em volume), filtrado e diluído para 50 mL.

As amostras foram encaminhadas para análise junto com uma amostra, denominada de “branco”, que foi utilizada como referência durante a obtenção dos resultados. Essa amostra referência (branco) foi preparada seguindo o mesmo procedimento citado para as amostras anteriores, porém não foi adicionada a PANI.

### 3.9 Modelagem

O ajuste dos modelos lineares nos parâmetros foi feito através do método dos mínimos quadrados (BARROS NETO *et al.*, 1995). No ajuste dos outros modelos utilizou-se o método Simplex para minimizar a soma quadrática dos resíduos deixados pelo modelo (BARROS NETO *et al.*, 1995). Em ambos os casos os ajustes foram feitos para doses acima de 1000 Gy.

Para o cálculo destes ajustes foi utilizado o programa ORIGIN™ versão 5,0 (Copyright © 1991 - 1997 Microcal Software, Inc.) da MICROCAL™.

### 3.10 Equações utilizadas durante a modelagem

As equações utilizadas durante a modelagem são do tipo linear e não linear. Essas equações são elaboradas pelo ajuste dos dados experimentais utilizando-se o programa citado no item 3.9. Os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , destas equações, são calculados pelo programa e as variáveis independente e dependente dos sistemas são, respectivamente, a dose ( $X$ ) e resistência elétrica ( $Y$ ).

#### ERRO DE PREVISÃO:

Para avaliação percentual dos possíveis erros relacionados ao ajuste estatístico e os dados experimentais foi utilizada a equação a seguir:

$$E\% = \left| \frac{(X_{\text{exp}} - X_{\text{teo}})}{X_{\text{exp}}} \right| * 100 \quad (3.1)$$

Onde  $X_{\text{exp}}$  são os dados experimentais (dose ou resistência); e  $X_{\text{teo}}$  são os dados calculados a partir da equação do ajuste (dose ou resistência).

#### ERRO MÉDIO DE PREVISÃO:

O erro médio gerado durante a comparação dos resultados experimentais com o ajuste estatístico foi calculado conforme a seguinte equação:

$$\text{EMP} = \sum_1^N \text{E\%} / N \quad (3.2)$$

Onde **E%** é o erro de previsão e **N** é o número de dados utilizados durante a previsão.

### RESISTÊNCIA RELATIVA:

Como a PANI apresenta variações intrínsecas geradas durante sua síntese e que resultam em filmes com resistências iniciais com diferentes valores, foram calculadas as resistências relativas (para cada filme confeccionado) com o objetivo de normalizar os valores das resistências de partida. Esta normalização facilita a comparação entre cada dispositivo estudado.

Para o cálculo da resistência relativa foi utilizada a equação:

$$\mathbf{R}_{\text{relat}} = (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) / \mathbf{R}_0 \quad (3.3)$$

Onde **R** é a resistência medida durante a irradiação e **R<sub>0</sub>** a resistência inicial do filme (antes da irradiação).

### **3.11 – Solução condutora de prata**

Esta solução foi adquirida comercialmente e apresenta as seguintes especificações: Electrically Conductive Paint, CP-2000, TP-2, Delta Technologies Limited. O solvente utilizado para dissolução foi o acetato de etila.

## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

**ETAPA I: Metodologias para a preparação de filmes de PANI dopada com melhor resistência mecânica e melhor adesão ao substrato.**

#### **4.1 Medidas da temperatura na câmara do irradiador “gamma cell”**

Resultados experimentais demonstram que a temperatura pode influenciar no comportamento elétrico do polímero polianilina. Dessa forma foi necessário determinar as condições do meio ambiente ao qual este polímero estava exposto. Por isto, foram realizadas medidas da temperatura no interior da câmara do irradiador.

Foram feitas 17 leituras, no período de 26 dias, e em horários aleatórios. Este espaço de tempo foi escolhido devido ao período de irradiação para cada grupo de filmes ( $\pm 20$  dias). Essa prática teve a finalidade de monitorar a temperatura interna da câmara em função das variações das temperaturas externas durante o dia, conforme mostra a tabela 1 em anexo.

Conforme os dados experimentais da PANI, a temperatura no interior da câmara se manteve numa faixa de 21 a 24 °C (temp. média de 23 °C), independente do horário da leitura ou da temperatura externa à câmara. Isso se deve provavelmente a natureza do material da blindagem (chumbo) que deve promover um equilíbrio térmico no interior da câmara.

## 4.2 Medidas da umidade na câmara do irradiador “gamma cell”

Para realização destas medidas o termômetro de característica seca e úmida foi colocado na parte externa do irradiador e as leituras foram feitas.

As medidas da umidade foram feitas no período de 26 de outubro a 30 de novembro de 2000 (Figura 9). Como em alguns dias existiam variações bruscas no clima (chuva e sol), durante estes dias foram realizadas mais de uma medida, desta forma foi possível a observação da variação da umidade nestes dias (Tabela 2 em anexo).

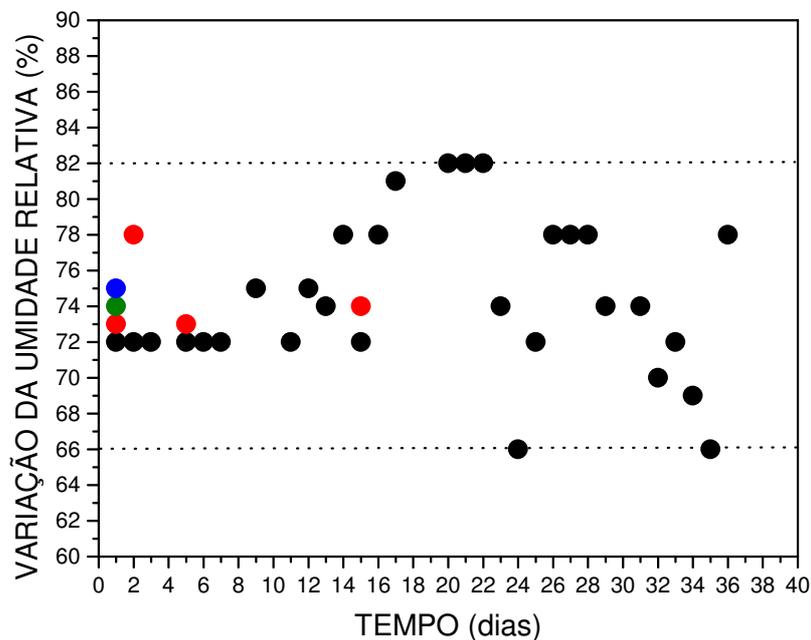


Figura 9: Variação da umidade relativa do ar na sala de irradiação

Como a umidade dentro da câmara de irradiação é a mesma da sala do irradiador (item 3.6) as leituras foram realizadas fora da câmara durante o período de irradiação de algumas amostras.

Observando os resultados é possível concluir que a umidade relativa no ambiente da câmara de irradiação pode apresentar variações diárias, desta forma deve-se considerar estas variações durante a exposição do filme a este ambiente de radiação.

### 4.3 Irradiação dos filmes com raios $\gamma$ do $^{60}\text{Co}$

#### 4.3.1 Filme I

Os filmes do tipo I apresentam resistências elétricas de  $37,60 \pm 8,55 \Omega$  (Tabela 3 em anexo), porém esses filmes se fragmentam com facilidade por possuírem baixa resistência mecânica. Essa fragmentação diminui o contato entre os eletrodos de grafite e o filme, acarretando um aumento da resistência do dispositivo. Uma vez que os filmes são frágeis, torna-se necessário que se trabalhe de forma muito cuidadosa para evitar danos ao dispositivo. Com relação as características os filmes apresentam os seguintes comportamentos: inicial diminuição da resistência elétrica, seguida de aumento progressivo dessa resistência, quando irradiados com moléculas de água absorvida em sua cadeia polimérica e em atmosfera ambiente (Figura 10 **A** e **B**; Tabela 4 em anexo); e aumento progressivo da resistência elétrica, desde o início da irradiação, para filmes irradiados com menos quantidade de água em sua cadeia polimérica (Figura 10 **C**; Tabela 4 em anexo). Essas diferenças no comportamento elétrico, para amostras irradiadas com teores de umidades diferentes, estão justificadas no modelo proposto por Lima, em 1999 (item 2.3.1).

Para desenvolvimento do estudo da sensibilidade de resposta em função da umidade presente no filme, foram preparadas amostras de PANI dopada (tipo I) e em seguida acondicionadas no dessecador, com sílica gel, durante um, quatro e vinte dias antes da irradiação (Figura 10 **A**, **B** e **C**; Tabela 4 em anexo).

A irradiação foi realizada no ambiente da câmara do irradiador ( $23^{\circ}\text{C}$ , 65-75% u.r.) e os resultados experimentais mostraram comportamento linear para doses acima de 1000Gy (Figura 10).

As declividades das curvas para as amostras que ficaram um e quatro dias expostas ao agente secante não apresentaram significativas diferenças e foram maiores que as expostas por 20 dias, comprovando que filmes com um teor maior de umidade são mais sensíveis, conforme o observado por Lima (1999).

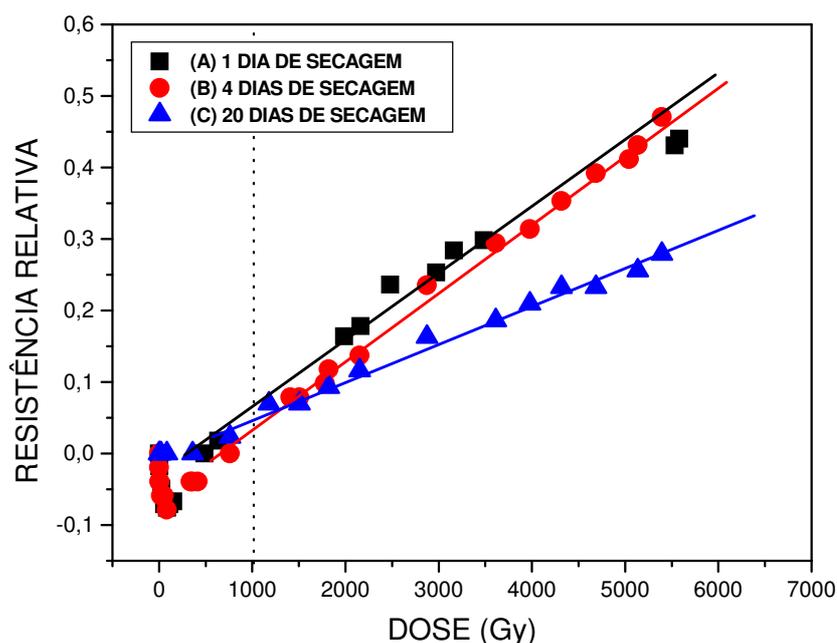


Figura 10: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo I) irradiados ( $^{60}\text{Co}$ ) com: (A) um dia de secagem; (B) quatro dias de secagem e (C) vinte dias de secagem.

Um tratamento estatístico dos filmes mostrou através do coeficiente de determinação ( $r^2$ ) que a fração de variabilidade dos dados explicados pelo ajuste linear foi de 0,9723 (A), 0,9956 (B) e 0,9896 (C) para os filmes da figura 10. Os resultados apresentados por esse tipo de filme foram satisfatórios, no entanto este filme apresenta a desvantagem da falta de resistência mecânica e deficiência no contato entre os eletrodos e o filme.

#### 4.3.2 Filme II

Esses filmes (tipo II), conforme análise qualitativa, possuem melhor resistência mecânica e melhor aparência, porém suas resistências elétricas foram de  $1,96 \pm 0,96 \text{ k}\Omega$  (Tabela 3 em anexo). Esses valores de resistências devem-se, em parte, a evaporação do ácido fórmico usado para dopar o filme. A evaporação do ácido torna o filme parcialmente desdopado, resultando em filmes com resistências elétricas maiores que

as dos filmes preparados pelo método I. Um outro fator que também promoveu o aumento na resistência foi o desprendimento do filme da superfície dos eletrodos.

Filmes colocados para secar sob vácuo, antes da irradiação, apresentaram resíduos de ácido fórmico conforme o resultado do infravermelho. Prevendo a possibilidade de utilização deste filme, foram feitas irradiações do ácido fórmico para doses de 8 e 10 kGy, com o objetivo de observar se existe alguma modificação desse ácido quando exposto à radiação (Figura 11). As absorções na região do infravermelho mostraram os seguintes modos vibracionais, característicos do ácido fórmico: na região entre  $3600 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ , estiramento da ligação O-H; entre  $1800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ , pico característico da ligação C=O; em torno de  $1400 \text{ cm}^{-1}$  e  $1200 \text{ cm}^{-1}$  observa-se, respectivamente, as absorções das ligações C-O-H e C-O (SILVERSTEIN *et al.*, 1991).

Os resultados mostraram que o ácido não apresenta variações, para dose de 10 kGy, indicando que a presença do resíduo do ácido não é um fator que possa vir a influenciar durante a irradiação dos filmes.

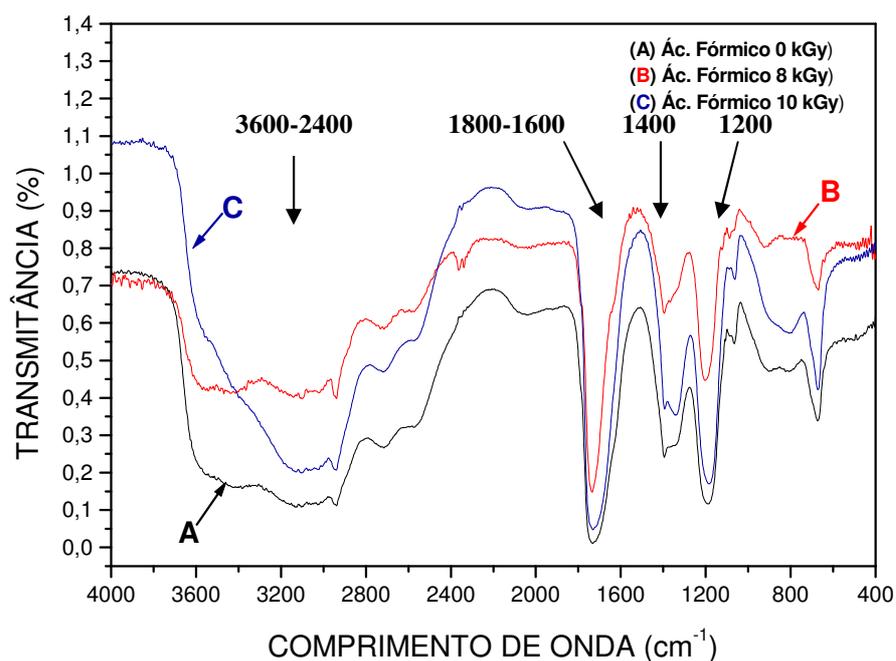


Figura 11: Espectro de infravermelho: (A) Ácido fórmico sem irradiar; (B) Ácido fórmico irradiado ( $^{60}\text{Co}$ ), 8 kGy; e (C) Ácido fórmico irradiado,  $^{60}\text{Co}$ , 10 kGy.

Como foi observado que o aumento da resistência também está associado a parcial desdopagem da PANI, foram utilizados tratamentos químicos para promover a

dopagem efetiva desses filmes. Essa prática teve a finalidade de garantir que a PANI utilizada nos ensaios experimentais estivesse dopada, possibilitando a comparação com os resultados obtidos com os outros métodos de preparação dos filmes.

Para melhorar o grau de dopagem dos filmes sintetizados pelo método II, foram feitos experimentos imergindo-os em solução de HCl 1M por períodos de tempo de 3 até 9 horas (dopagem direta). Com esta prática a resistência elétrica reduziu para 0,25k $\Omega$ , no tempo de reação de 7 horas em HCl. Também foi testado um outro procedimento para redução dessa resistência (dopagem antecedida de desdopagem), onde inicialmente o filme é imerso em NH<sub>4</sub>OH e depois é colocado em HCl. Com o segundo procedimento os menores valores das resistências elétricas foram de 4 k $\Omega$ . A finalidade desta prévia desdopagem é tentar arrastar o resíduo do ácido fórmico da estrutura do filme, porém análises de infravermelho indicaram a presença do ácido após este procedimento e com o aumento de mais uma etapa de tratamento químico há o favorecimento de danos ao filme, resultando em maiores valores de resistência.

Observando os resultados das resistências após os dois processos de dopagem pode-se concluir que a dopagem direta é mais eficiente que a antecedida por desdopagem, pois promove uma redução maior na resistência elétrica sem danificar o filme, uma vez que utiliza apenas uma etapa de tratamento químico.

Comparando um filme preparado pelo método I com um preparado pelo método II (Figura 12 **A** e **B**) pode-se observar indícios da presença do ácido fórmico no filme de PANI. A banda que aparece na região de 3800-3000 cm<sup>-1</sup>, proveniente da hidroxila (OH<sup>-</sup>), e o discreto pico em ~1730cm<sup>-1</sup>, da carbonila (C=O), sugerem a presença do ácido fórmico na estrutura do filme II (Figura 12 **B**). Os picos referentes a PANI serão detalhados no item 4.3.5 e na figura 19.

A figura 13 representa os resultados da variação da resistência para filmes do tipo II irradiados na condição ambiente da câmara (23<sup>0</sup>C, 65-75% u.r.) (Tabela 5 em anexo). A distribuição da variação da resistência desses filmes durante a irradiação foi do tipo polinomial de 2<sup>a</sup> ordem com coeficiente de determinação (**r**<sup>2</sup>) de 0,9993. Para um ajuste linear esse coeficiente foi de 0,9737.

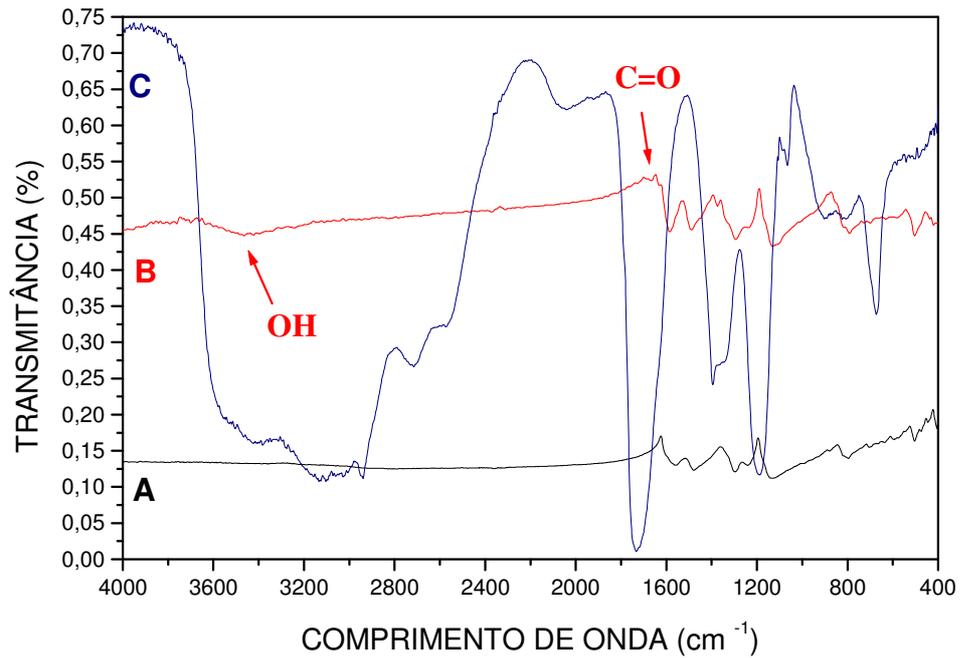


Figura 12: Espectro de infravermelho: (A) PANI dopada (filme I); (B) PANI dopada (filme II); (C) Ácido fórmico; e (→) OH e C=O do ácido fórmico.

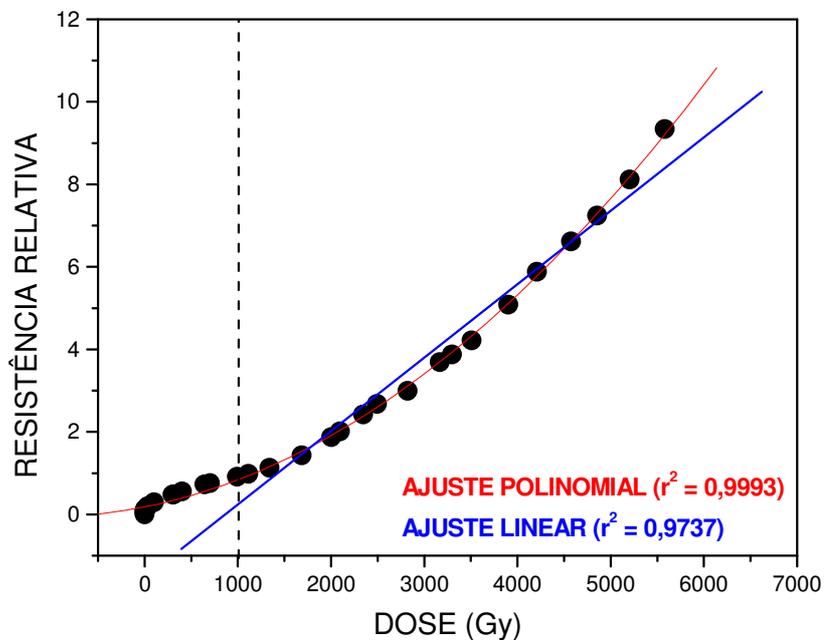


Figura 13: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo II) irradiada (<sup>60</sup>Co) em atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).

Sabe-se que o ajuste do tipo polinomial não é regularmente utilizado na área dosimétrica, no entanto quando se obtém curvas com este tipo de comportamento é feita a divisão desta curva em intervalos onde se apresente comportamento linear. Para os dados experimentais, citados na figura 13, o ideal seria dividir a curva em dois intervalos de aplicação: **(A)** de 1000 – 3000 Gy e **(B)** 3000 – 6000 Gy (Figura 14 **A** e **B**; Tabela 5 em anexo).

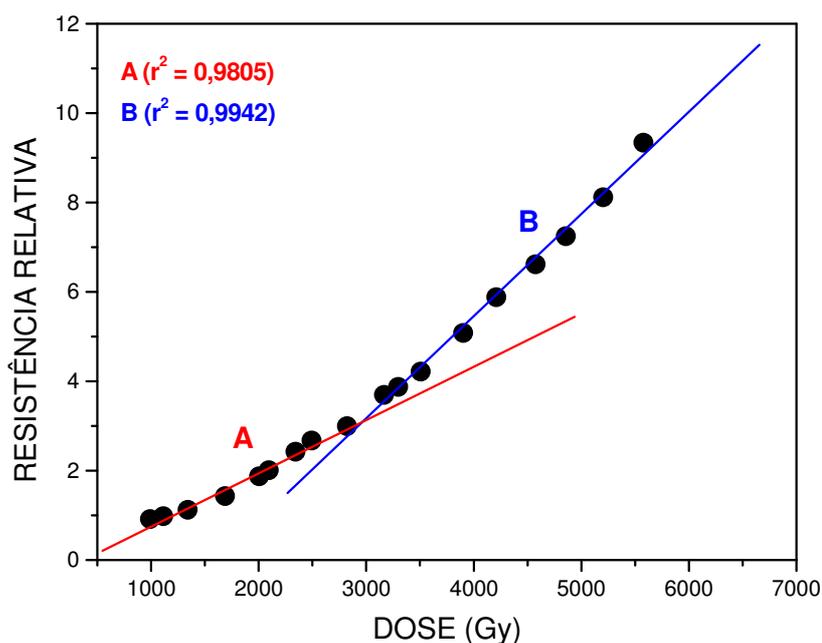


Figura 14: Ajuste linear da variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo II) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) em atmosfera ambiente (65-75 % u.r.) no intervalo de: **(A)** 1000-3000 Gy e **(B)** 3000 – 6000 Gy

Observados os resultados, pode-se concluir que a presença do ácido fórmico fez com que houvesse a melhora da resistência mecânica do filme, porém essa melhora também está associada à dissolução e penetração do PMMA do suporte no filme de PANI, visto que o suporte é solúvel neste ácido. Apesar dos bons resultados obtidos, o desprendimento dos filmes das superfícies dos eletrodos inviabilizam sua utilização como material dosimétrico.

### 4.3.3 Filme III

O plug telefônico, que é barato e fácil de ser encontrado comercialmente, foi o novo tipo de suporte utilizado com a finalidade de melhorar o contato do filme com os eletrodos (Figura 7 C). Este procedimento foi testado devido à observação, em experimentos anteriores, do desprendimento dos filmes da superfície do eletrodo de grafite. Porém, a área superficial deste suporte é restrita (0,4 x 0,5) cm e dificultou o espalhamento da solução para formação do filme e a evaporação do solvente. Isso fez com que houvesse o surgimento de bolhas e conseqüentemente o desprendimento do filme dos eletrodos.

Nas primeiras 24 horas após a formação dos filmes as resistências elétricas foram de aproximadamente 0,30 k $\Omega$ , porém com o passar do tempo essas resistências apresentam aumento contínuo. A variação no registro das resistências pode ser explicada pelos seguintes fatores: evaporação do ácido fórmico (que é muito volátil) de dentro do filme, favorecendo a desidratação; e pelo desprendimento do filme dos eletrodos, resultando em resistências com valores acima de 2,0k $\Omega$ .

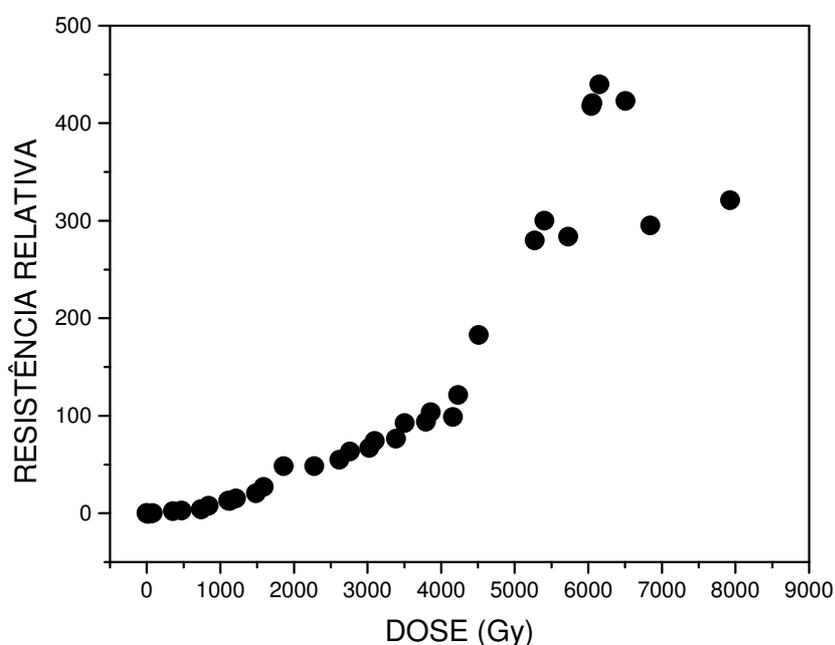


Figura 15: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo III, no plug) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) em atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).

As amostras preparadas por esse método não mostraram comportamento regular durante a irradiação no ambiente da câmara (Figura 15, Tabela 6 em anexo). Essas amostras mesmo sem terem passado pela irradiação se desprenderam do plug a medida em que perdiam umidade para o ambiente. Esse desprendimento era observado visualmente ou através do acompanhamento da variação da resistência em função do tempo de acondicionamento.

Pelos resultados obtidos esse método não é adequado para preparação dos dispositivos, por essa razão o tratamento estatístico não foi realizado.

#### **4.3.4 Filme IV**

Com o objetivo de melhorar a resistência mecânica dos filmes, algumas gotas de ácido acrílico foram depositadas na superfície dos filmes preparados conforme o item 3.1.1 (Filme I). Esperava-se, com esse procedimento, que durante a irradiação o ácido acrílico polimerizasse, formando o poli(ácido acrílico) (ABDEL-FATTAH *et al.*, 1999; BARROS, GALEMBECK, 1986), tornando o filme de PANI dopada, mecanicamente mais resistente e que houvesse proteção com relação aos efeitos ambiente devido à formação deste poliácido. No entanto, análises de infravermelho mostraram que não ocorria a polimerização do ácido acrílico, no intervalo de dose utilizado para os testes, devido as condições de temperatura e pressão (ABDEL-FATTAH *et al.*, 1999; BARROS, GALEMBECK, 1986) da câmara de irradiação utilizada durante os experimentos.

A adição do ácido acrílico promoveu uma melhora visível na resistência mecânica dos filmes, essa melhora é associada à provável solubilização do suporte de acrílico (PMMA) sobre o qual encontra-se depositado o filme.

A resistência elétrica desses filmes aumentou com a adição do ácido acrílico, provavelmente devido à penetração do PMMA do suporte no filme de PANI.

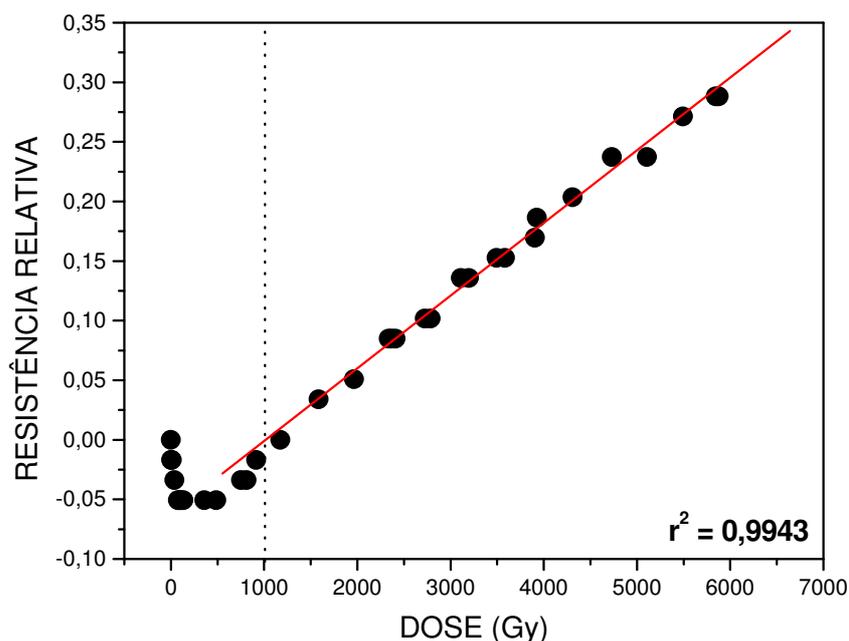


Figura 16: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo IV) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) e atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).

Após a irradiação desses filmes, a análise das variações em sua resistência elétrica permitiu concluir que os filmes não estavam protegidos do ambiente, pois medidas realizadas durante o acondicionamento desses filmes irradiados apresentaram variações de até 29% no valor de sua resistência (durante cinco dias de acondicionamento).

Os filmes de PANI dopada foram irradiados no ambiente da câmara ( $23^{\circ}\text{C}$ , 65-75% u.r.) e os resultados mostraram comportamento linear para as medidas de resistência elétrica na região acima de 1000Gy (Figura 16, Tabela 7 em anexo).

O coeficiente de determinação ( $r^2$ ) mostra que a fração de variabilidade dos dados explicados pelo ajuste linear foi de 0,9943. Apesar da boa correlação linear encontrada nos resultados, este método possui a desvantagem da falta de controle da penetração do PMMA do suporte na matriz polimérica da PANI no momento em que a mesma foi tratada com o ácido acrílico. Esse fluxo do material do suporte para dentro do filme pode vir a danificar a estrutura do filme e, por ocorrer de forma aleatória, não foi conveniente para os estudos.

### 4.3.5 Filme V

Os filmes preparados pela metodologia V, descrita no item 3.1.5, apresentam um melhor contato entre os filmes e os eletrodos, bem como uma melhor resistência mecânica (observada qualitativamente).

Esse método foi capaz de produzir filmes mecanicamente mais resistentes, com melhor contato com os eletrodos e com resistência elétrica da ordem de  $20 \pm 4 \Omega$  (Tabela 3 em anexo). Como essa metodologia ainda não está estabelecida na literatura, foram feitas as análises espectroscópicas necessárias para sua caracterização.

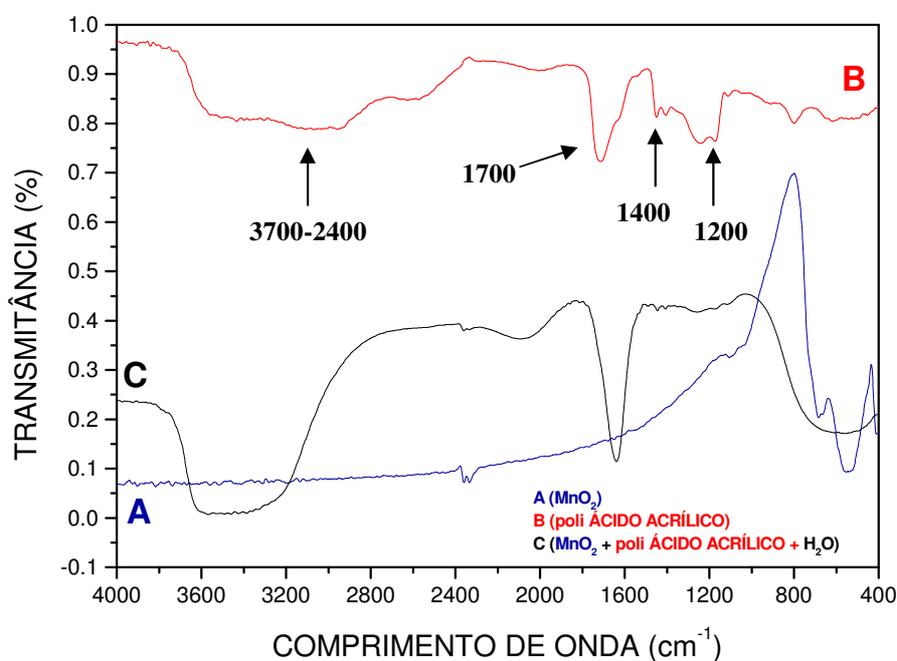


Figura 17: Espectros de infravermelho dos reagentes da película oxidativa: (A)  $\text{MnO}_2$ ; (B) poli(ácido acrílico); (C)  $\text{MnO}_2$  + poli(ácido acrílico) +  $\text{H}_2\text{O}$ .

A caracterização dos filmes foi feita através da espectroscopia de infravermelho das várias etapas da síntese. Na figura 17 estão representados os espectros dos reagentes que são utilizados para preparação da película oxidativa, que é a primeira etapa da preparação do filme no suporte. Na análise do espectro de infravermelho do poli(ácido acrílico) resalta-se as absorções características, da função ácido, na região entre  $3700 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ , proveniente do estiramento da ligação O-H; aproximadamente em  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , pico característico da ligação C=O; em torno de  $1400 \text{ cm}^{-1}$  e  $1200 \text{ cm}^{-1}$  observa-se,

respectivamente, as absorções das ligações C-O-H e C-O (POUCHERT, 1985; SILVERSTEIN *et al.*, 1991). A segunda etapa consiste na reação da solução de cloridrato de anilina com esta película, resultando na formação do filme de PANI, que em seguida foi lavado com água destilada e dopado com ácido clorídrico (Figura 18).

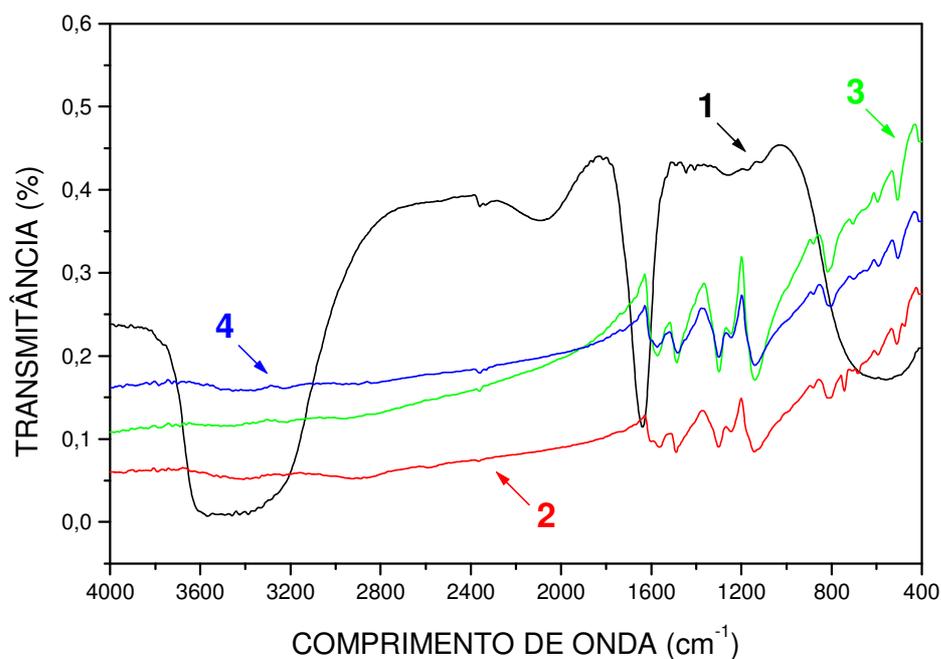


Figura 18: Espectros de infravermelho para caracterização do filme V: (1) Solução de poli(ácido acrílico) +  $MnO_2$  +  $H_2O$ ; (2) Filme formado após a reação do cloridrato de anilina com a película; (3) Filme lavado com água destilada; (4) Filme dopado com HCl.

Na figura 18 (1 e 2) pode-se observar o desaparecimento dos picos das regiões de  $3800-2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1800-1500\text{ cm}^{-1}$  e  $1000-400\text{ cm}^{-1}$ , indicando que o poli (ácido acrílico), por ser solúvel em água, provavelmente foi transferido quase que totalmente para solução de cloridrato. Apesar de não ser perceptível no infravermelho, a aparência visual do filme sugere a presença de resíduos deste polímero na estrutura do filme. Esses resíduos, provavelmente, são os responsáveis pela melhor aderência e melhor resistência mecânica.

Para comprovação de que a PANI dopada sintetizada pela metodologia V é similar a preparada por uma metodologia estabelecida em literatura e foram comparados

espectros de filmes preparados pelo método I e V (Figura 19). Nesta figura, a absorção na região entre  $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação N-H. Na região entre  $3000 - 2700 \text{ cm}^{-1}$  tem-se as transições da ligação C-H. Em torno de  $1580 \text{ cm}^{-1}$  e  $1490 \text{ cm}^{-1}$  estão os modos vibracionais atribuídos, respectivamente, a deformação do anel aromático na seqüência N=B=N e N-B-N, onde Q e B representam anel quinona e benzênico, respectivamente. A intensidade de uma dessas absorções com relação a intensidade da outra indica, qualitativamente, o grau de oxidação do polímero. Na figura 19 a absorbância em  $1580 \text{ cm}^{-1}$  é menor que em  $1490 \text{ cm}^{-1}$ , indicando que a PANI se encontra na forma de poli(Esmeraldina). A banda situada em torno de  $1160 \text{ cm}^{-1}$  indica o grau de delocalização de elétrons na cadeia polimérica. Pode-se observar que esta absorção cresce à medida que o polímero é submetido a dopagem, sendo assim este espectro ilustra a polianilina na forma de sal de poli(Esmeraldina) (PANI dopada) (HARADA *et al.*, 1989; De PAOLI *et al.*, 1991).

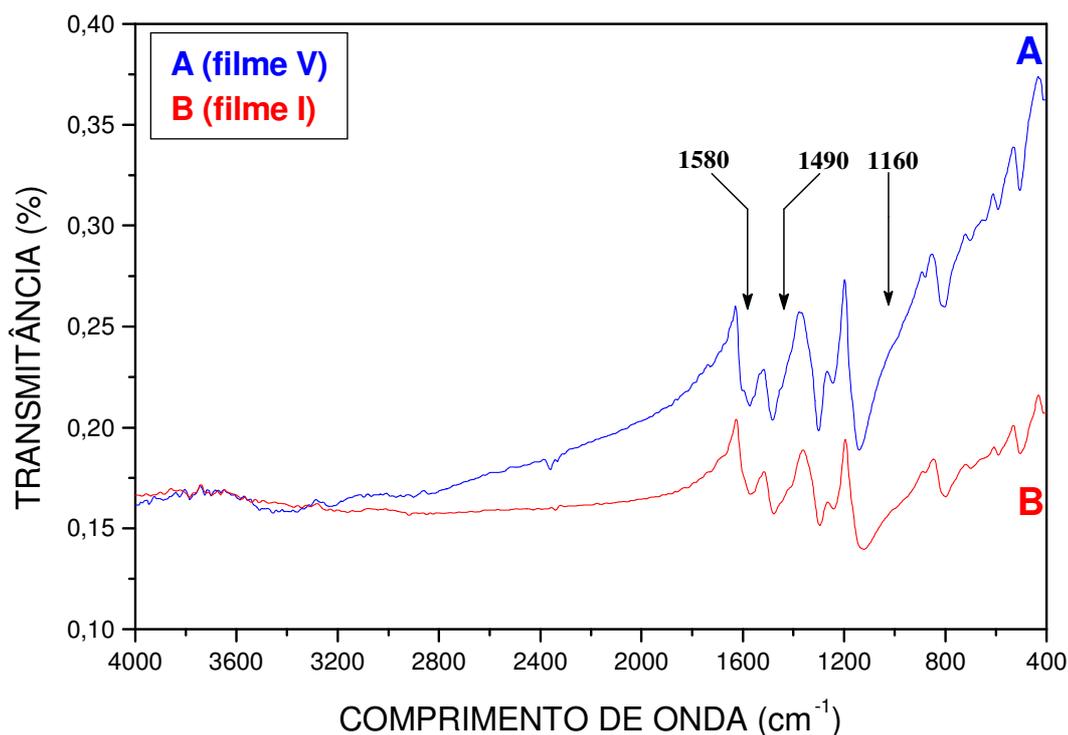


Figura 19: Espectros de infravermelho da PANI dopada por diferentes metodologias de síntese: (A) Filme V, e (B) Filme I.

Supondo que a presença de resíduos de manganês (Mn), proveniente do agente oxidante, pudesse influenciar na resistência elétrica dos filmes, uma análise do teor

de Mn nos filmes foi feita com o objetivo de quantificar a presença do Mn, retido na cadeia polimérica da PANI, resultante do processo de síntese dos filmes.

Na tabela a seguir estão os resultados da análise de duas amostras de PANI dopada preparadas na forma de filme V e de uma amostra denominada de “branco”, que só possui os reagentes utilizados durante a análise.

Tabela: Teor de Mn presente nos filmes de PANI dopada preparados pelo método V.

Amostra	Material Inorgânico (g/50mL)	Teor de Mn ICP-AES (g/50mL)	Mn Result. da PANI* (g/50mL)	Teor de Mn da PANI (%)	Resistência do filme ( $\Omega$ )
BRANCO	-	0,00088	0	0	-
1	0,0082	0,001	0,00012	1,46	17
2	0,0113	0,001	0,00012	1,06	77

\*Mn Result. da PANI = Teor de Mn da amostra – Teor Mn do branco

O resultado do branco sugere a existência de resíduos de Mn nos reagentes ou mesmo na água utilizada para dissolução das soluções. Como para as amostras 1 e 2 também foram utilizados os mesmos reagentes e a mesma água, foi possível a subtração do Mn proveniente dos reagentes e/ou da água (calculados no branco), sendo apenas considerado para fins de análise o Mn da composição do filme de PANI dopada.

O resultado da análise de Mn, proveniente dos filmes de PANI dopada, mostrou percentual de 1,46% para amostra com 17 $\Omega$  e 1,06% para a amostra com 77 $\Omega$ . Isto sugere que o aumento da concentração de Mn podem está influenciando no estado de oxidação da PANI promovendo a redução na resistência elétrica. No entanto, é necessário que está hipótese seja comprovada com a repetição desta análise utilizando um número maior de amostras.

Os filmes (tipo V) irradiados em condições ambientes apresentam comportamento linear (Figura 20, Tabela 8 em anexo). O coeficiente de determinação ( $r^2$ ) mostra uma fração de variabilidade dos dados explicados pelo ajuste linear foi de 0,9943. Além dos bons resultados no ajuste, esse tipo de filme tem como vantagens: boa aderência aos eletrodos; boa resistência mecânica (qualitativo); são visualmente mais homogêneos; baixa resistência elétrica; baixa espessura e são de fácil confecção.

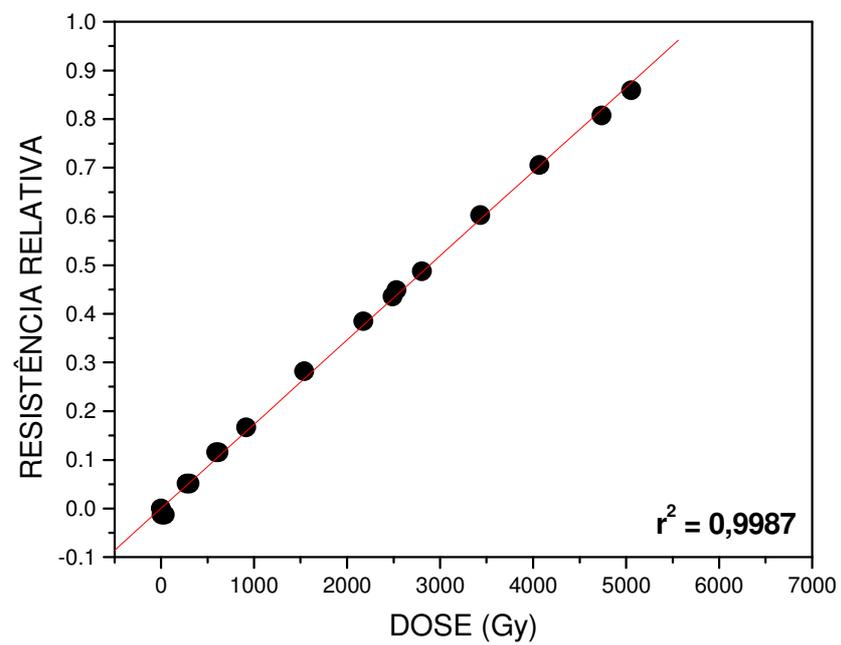


Figura 20: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo V) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) e atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).

#### 4.4 Resumo das principais características dos filmes I a V

FILME	PREPARAÇÃO	CARACTERÍSTICA
<b>I</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Película de MnO<sub>2</sub> adsorvida ao suporte (PMMA + eletrodos de grafite)</li> <li>2. Polimerização da PANI pela imersão do película em solução de cloridrato de anilina</li> <li>3. Lavagem, dopagem e secagem</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resistência elétrica = <math>38 \pm 8 \Omega</math></li> <li>• Baixa resistência mecânica</li> <li>• Deficiência no contato entre os eletrodos e o filme</li> <li>• Comportamento linear para doses acima de 1000 Gy</li> <li>• Espessura <math>\cong 0,024 \text{ mm}</math></li> </ul>
<b>II</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Película formada pela deposição da solução, de PANI em ácido fórmico, sobre os suportes (PMMA + eletrodos de grafite e PMMA + eletrodos de prata)</li> <li>2. Lavagem, dopagem e secagem</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resistência elétrica = <math>2 \pm 1 \text{ k}\Omega</math></li> <li>• Boa resistência mecânica</li> <li>• Deficiência no contato entre os eletrodos e o filme</li> <li>• Comportamento polinomial para doses acima de 1000 Gy</li> </ul>
<b>III</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Idem filme II, tendo como suporte o conector RJ11 (plug telefônico)</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resistência elétrica = aumenta progressivamente (não estabiliza devido ao desprendimento do filme da superfície dos eletrodos)</li> </ul>
<b>IV</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 a 3. Idem filme I</li> <li>4. Adição de ácido acrílico sobre a superfície dos filmes</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Boa resistência mecânica</li> <li>• Solubilização do suporte pelo ácido acrílico</li> <li>• Comportamento linear para doses acima de 1000 Gy</li> </ul>
<b>V</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Película de MnO<sub>2</sub> + poli(ácido acrílico) + água, depositada sobre o suporte (PMMA + eletrodos de grafite)</li> <li>2 e 3. Idem filme I</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resistência elétrica = <math>20 \pm 4 \Omega</math></li> <li>• Boa resistência mecânica</li> <li>• Boa aderência ao suporte e aos eletrodos</li> <li>• Comportamento linear para doses acima de 1000 Gy</li> <li>• Espessura = <math>0,21 \pm 0,08 \text{ mm}</math></li> </ul>

## **ETAPA II: Caracterização da PANI dopada (filme V) como dosímetro para radiação gama ( $^{60}\text{Co}$ ) em altas doses**

Os filmes do tipo V apresentam uma série de vantagens: bons resultados quando expostos à radiação, possuem comportamento linear para o intervalo de dose definido; visualmente apresentam uma boa aderência aos eletrodos, boa resistência mecânica e são mais homogêneos; possuem baixa resistência elétrica e são de fácil confecção (ver item 4.3.5). Considerando as vantagens apresentadas por esse tipo de filme, concluí-se que este é o mais adequado para ser utilizado nos testes de caracterização da PANI como um possível dosímetro para altas doses.

### **4.5 Acondicionamento do filme V antes da irradiação**

Na caracterização de novos materiais para futura utilização na área dosimétrica é importante o estudo do comportamento deste material durante seu acondicionamento, antes da exposição à radiação. Esse estudo garante a qualidade do material até o momento em que venha a ser utilizado.

A necessidade do teste de acondicionamento é de caracterizar o período de tempo e as condições ambiente em que o filme pode ficar estocado, antes de ser submetido à irradiação. Isto significa estabelecer o tempo máximo de estocagem sem perda das propriedades dos dispositivos.

Filmes de PANI dopada, do tipo V, foram acondicionados em diferentes condições ambiente e seu comportamento elétrico foi analisado.

Inicialmente foram acondicionados filmes na ausência e na presença de agente secante (sílica gel). Este procedimento teve o objetivo de analisar a influência do agente secante (utilizado para reduzir a umidade ambiente) durante o período de estocagem. Durante essas medidas a temperatura ambiente foi mantida em  $30^{\circ}\text{C}$  e a umidade relativa do ar variou de 65 a 75%. Para realização deste procedimento os filmes estavam acondicionados no dessecador, com ou sem agente secante.

Nas figuras 21 e 22 (Tabela 9 em anexo) estão representadas as variações das resistências relativas em relação ao tempo de acondicionamento de filmes não expostos

(A) ou expostos (B) a agente secante. Os resultados mostraram que existe uma grande variação nos valores das resistências elétricas para as amostras acondicionadas na presença de agente secante. Este comportamento é atribuído à retirada de água do interior do filme, o que promove seu ressecamento e o parcial desprendimento deste filme da superfície dos eletrodos, diminuindo o contato filme / eletrodos.

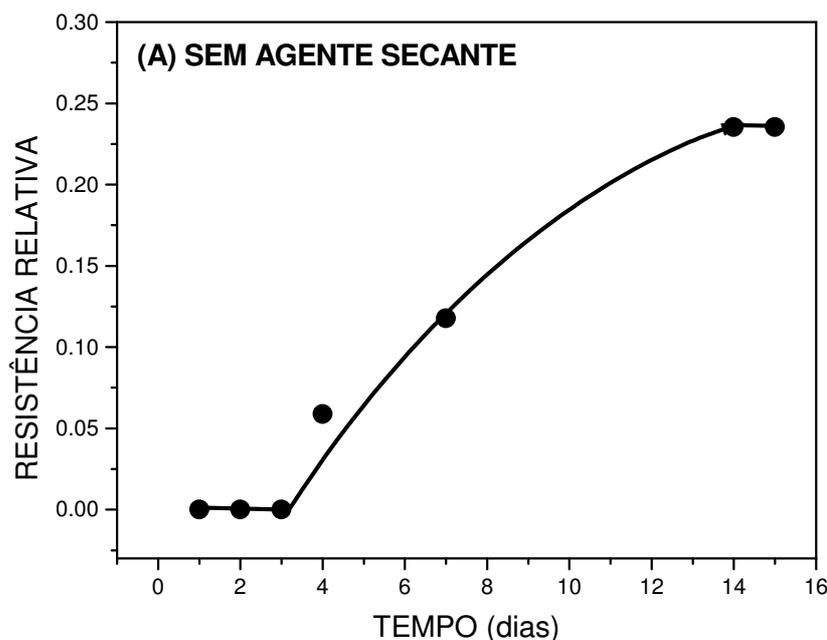


Figura 21: Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V), acondicionados à  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 65-75% na ausência de agente secante (A).

Baseando-se nos resultados das amostras expostas ao agente secante, todos os posteriores experimentos foram realizados na ausência desta substância.

A figura 23 (Tabela 10 em anexo) ilustra as variações das resistências relativas em relação ao tempo de acondicionamento para filmes acondicionado em ambiente climatizado à temperatura de  $19^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar a 54%. Como a climatização foi feita com o auxílio de um sistema de ar condicionado, esse sistema agiu como o agente secante (diminuindo a umidade ambiente). Neste caso também ocorreu a perda da umidade do filme (C), resultando no aumento progressivo da resistência elétrica. Porém, esse aumento é aproximadamente 8 vezes menor do que o das amostras expostas ao agente secante.

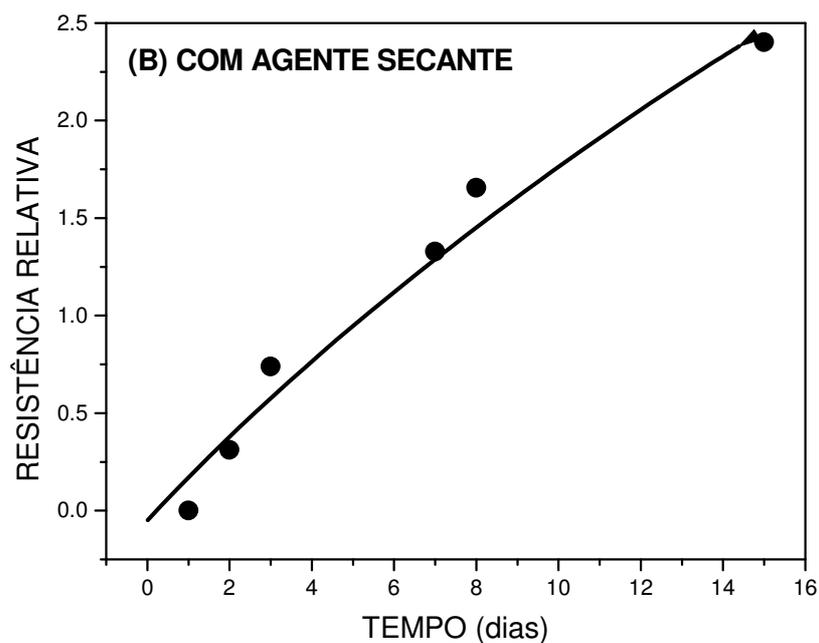


Figura 22: Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V), acondicionados à  $T=30^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 65-75% na presença de agente secante (B).

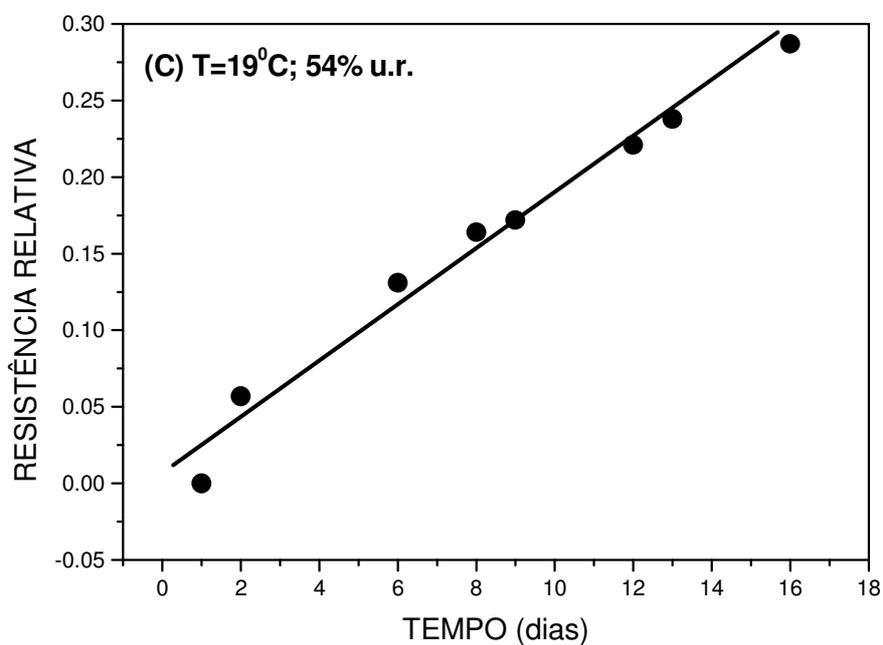


Figura 23: Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V), acondicionados (C) à  $T=19^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 54%.

Filmes acondicionados à  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 100% (**D**), como mostra a figura 24 (Tabela 11 em anexo), conseguem manter sua resistência estável em até 7 dias de acondicionamento. Após esses sete dias, ocorre inicialmente uma suave variação na resistência elétrica, que pode ser consequência do desprendimento do filme da superfície dos eletrodos. A variação apresentada após 22 dias é atribuída a presença de vapores de clorofórmio no ambiente onde estavam sendo realizados os experimentos. É importante ressaltar que os resultados obtidos para esta amostra comprovam a estabilidade do filme PANI e que as variações no comportamento elétrico da PANI foi proveniente do ambiente agressivo (vapor orgânico) e da deficiência no contato do filme com os eletrodos.

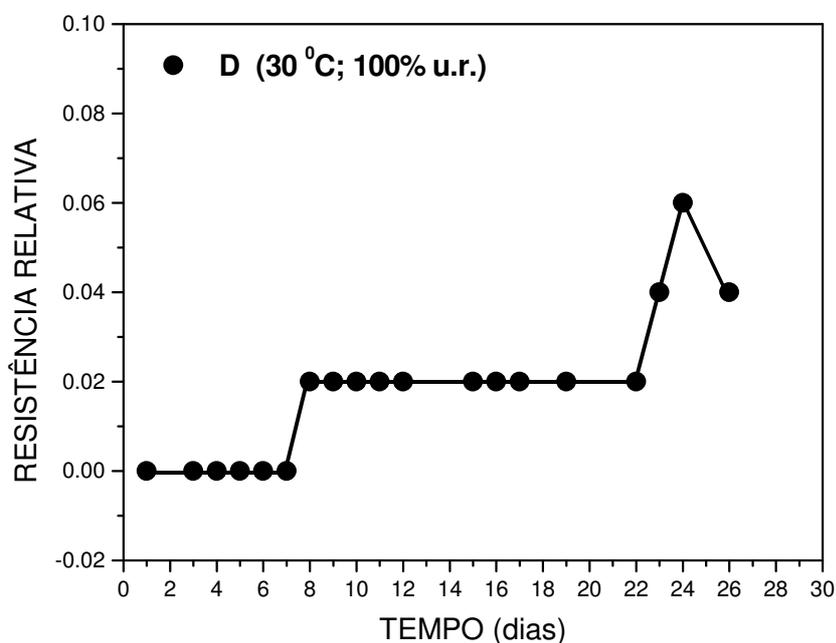


Figura 24: Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V), acondicionados (**D**) à  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 100%.

Com a finalidade de proteger o filme da ação do ambiente, algumas amostras foram recobertas com uma película de PMMA. Essa película foi obtida pela imersão do filme em uma solução a 10% de PMMA em clorofórmio. A figura 25 (Tabela 12 em anexo) mostra a variação da resistência elétrica relativa de amostras recobertas pela película de PMMA e que foram acondicionadas da seguinte forma: (**E**) à  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 65 a 75% e (**F**) à  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 100%.

A amostra **E** manteve sua resistência inicial por 4 dias, enquanto a **F** manteve por 8 dias. O comportamento do filme **F** foi semelhante ao do filme **D**, logo as possíveis justificativas são as mesmas.

Um outro artifício utilizado para proteger os filmes das condições ambiente foi o seu recobrimento com uma camada de cera de carnaúba. Esse tipo de procedimento já foi utilizado para proteção de dispositivos eletrônicos.

Para adição da camada de carnaúba sobre o filme foi necessário o aquecimento da cera até sua fusão ( $60^{\circ}\text{C}$ ), e em seguida os filmes foram imersos na cera e retirados rapidamente. Ao atingir a temperatura ambiente ( $30^{\circ}\text{C}$ ) a cera solidificou sobre a superfície do filme.

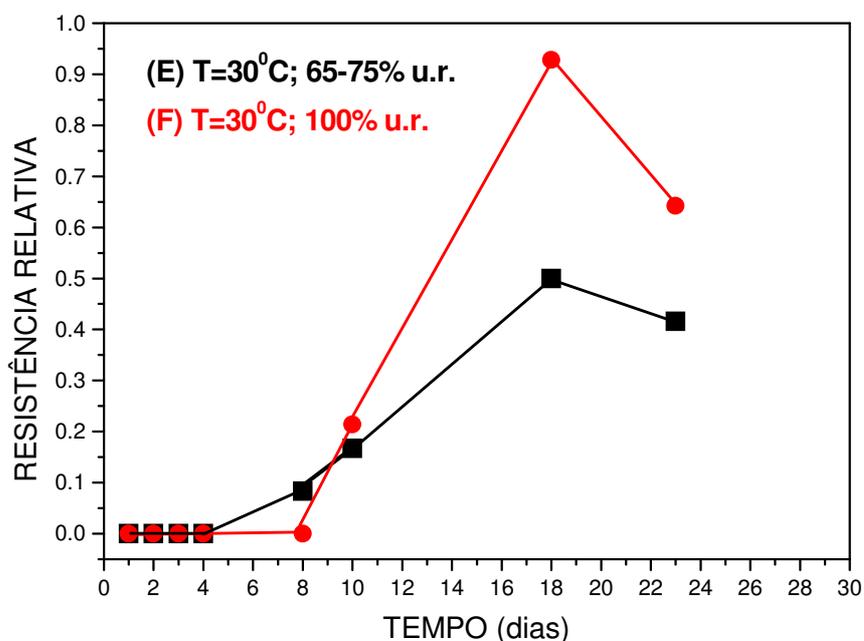
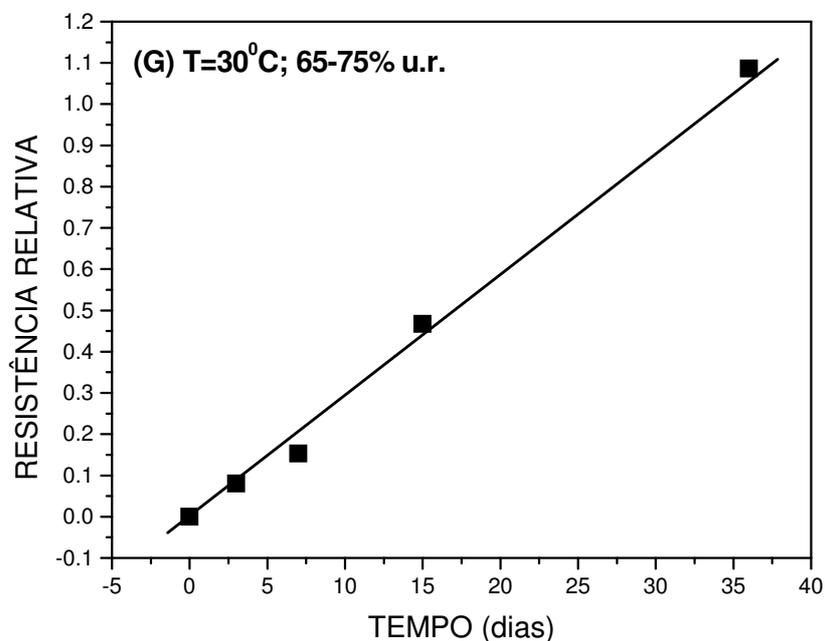


Figura 25: Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V) recoberta por PMMA, acondicionados: (E) à  $T=30^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 65 a 75% e (F) à  $T=30^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 100%.

A figura 26 (Tabela 13 em anexo) mostra a variação da resistência elétrica do filme de PANI dopada recoberto com cera de carnaúba (**G**). Tendo em vista que não houve estabilidade na resistência do filme, é possível concluir que a utilização da cera

quente provavelmente desencadeou uma série de efeitos na PANI, não possibilitando a estabilização de sua resistência elétrica.

Figura 26: Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para



filmes de PANI dopada (tipo V) recoberta por cera de carnaúba, acondicionados (G) à T=30 °C e umidade relativa do ar de 65 a 75%.

Das amostras estudadas (A a G) as que obtiveram estabilidade durante o acondicionamento foram: A, D, E e F. Os filmes D e F apresentaram um tempo de estabilidade maior (7 e 8 dias), no entanto por estar na umidade relativa do ar de 100% (diferente da condição ambiente: 65-75%) e por favorecer o desprendimento do filme das superfícies dos eletrodos, não é viável o uso do dispositivo nestas condições. As amostras A e E, estocadas nas condições ambiente (65-75%), apresentam 3 e 4 dias de estabilidade, respectivamente, porém para confecção do filme E é necessário a adição de uma solução de PMMA em clorofórmio. Considerando que os substratos aos quais estão depositados os filmes também são de PMMA, portanto solúveis em clorofórmio, e que não se tem o controle desta solubilização durante a deposição da película de PMMA sobre os filmes, utilizamos as condições de acondicionamento da amostra A durante a caracterização dosimétrica dos dispositivos.

#### 4.6 – Definição do intervalo de resposta para utilização do filme V

A definição do intervalo de dose adequado para utilização da PANI dopada como dosímetro foi feita observando o comportamento da resistência elétrica de vários filmes de PANI dopada, expostos à radiação, no intervalo de 0 a 6000 Gy. Pela análise dos dados experimentais foi definido o intervalo de dose onde esses filmes apresentam comportamento linear da variação da resistência elétrica em função da dose absorvida.

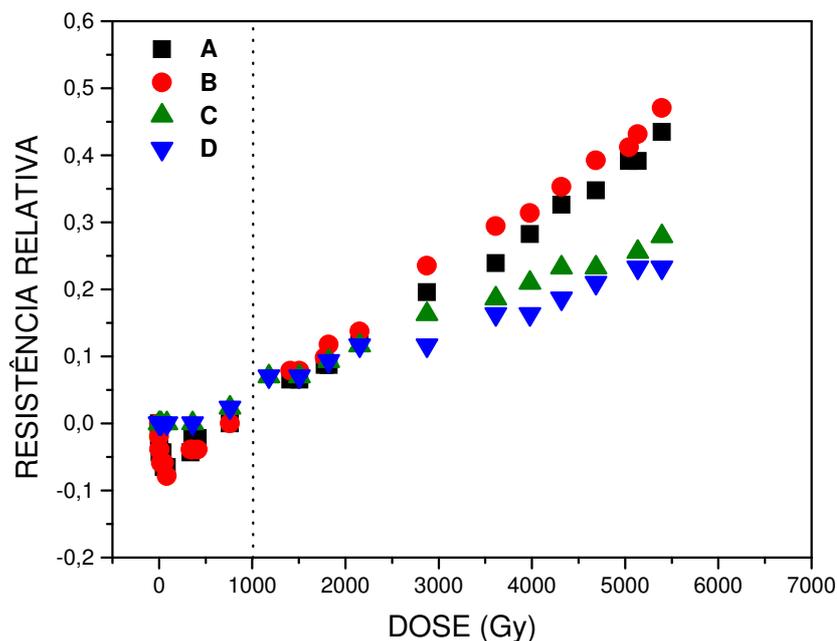


Figura 27: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo V) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) e atmosfera ambiente (67-81 % u.r.).

A figura 27 (Tabela 14 em anexo) representa quatro amostras (A, B, C, D) de PANI dopada (filme V) expostas à radiação em atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).

Podemos observar que para doses abaixo de 1000 Gy, o comportamento elétrico das amostras não é linear. Esses resultados iniciais são consequência de vários fatores (teor de umidade, grau de dopagem, massa molar, etc.) intrínsecos ao processo de síntese do filme e/ou ao ambiente de irradiação. No entanto, acima de 1000 Gy todas as amostras de PANI dopada apresentam comportamento elétrico linear.

Algumas amostras foram irradiadas até 10000 Gy (Figura 29), e seu comportamento continuou sendo linear ( $r^2 > 0,9800$ ) sem que se houvesse atingido a

saturação do sistema. Tendo em vista que a taxa de dose utilizada durante os experimentos era de 0,21 Gy/min, para atingir doses de 10000 Gy seria necessário um intervalo de tempo de irradiação muito longo (inviável logisticamente devido a utilização da fonte de irradiação por outros grupos de pesquisa). Sendo assim, estabelecemos o intervalo para as análises estatísticas e testes dosimétricos como sendo de 1000 a 6000 Gy.

#### **4.7 Sensibilidade de resposta**

Para realização do estudo da sensibilidade de resposta foram utilizados filmes irradiados com resistências iniciais iguais de  $78\Omega$  (A e B) e expostos as mesmas condições de umidade (Figura 28, Tabela 15 em anexo); e (C e D) com diferentes resistências iniciais (31 e  $39\Omega$ ) expostos as mesmas condições de umidade (Figura 29, Tabela 15 em anexo). A declividade das curvas geradas durante os experimentos foi o parâmetro utilizado para observação do aumento da sensibilidade dos filmes.

Com os resultados apresentados na figura 28 não foi possível concluir se existe alguma relação entre a resistência inicial e a declividade da curva (ambas começam com a mesma resistência). Entretanto, observa-se que estando nas mesmas condições de umidade e com as mesmas resistências iniciais, as inclinações das curvas são similares. Porém, associando esses resultados com os da figura 29 é possível serem feitas especulações a respeito da influência da resistência inicial na inclinação das curvas, pois considerando que durante a irradiação dos filmes C e D as condições de umidade foram similares (foram irradiados simultaneamente) era esperado que as curvas mantivessem as mesmas declividades apesar da variação inicial. Observada uma maior inclinação na curva que possui resistência inicial mais elevada, é possível supor que os filmes tornam-se mais sensíveis a medida que suas resistências iniciais são mais elevadas. Para comprovação destas suposições seria necessário que mais de duas amostras, com resistências iniciais variadas, fossem irradiadas ao mesmo tempo, assegurando as mesmas condições ambientes durante a irradiação para todos os filmes e que a única variável seja a resistência inicial. Entretanto, o sistema para conexão dos medidores de resistência (multímetros) com os filmes que estão sendo irradiados, que garante leituras em tempo real, só permite a conexão de duas amostras a cada período de irradiação.

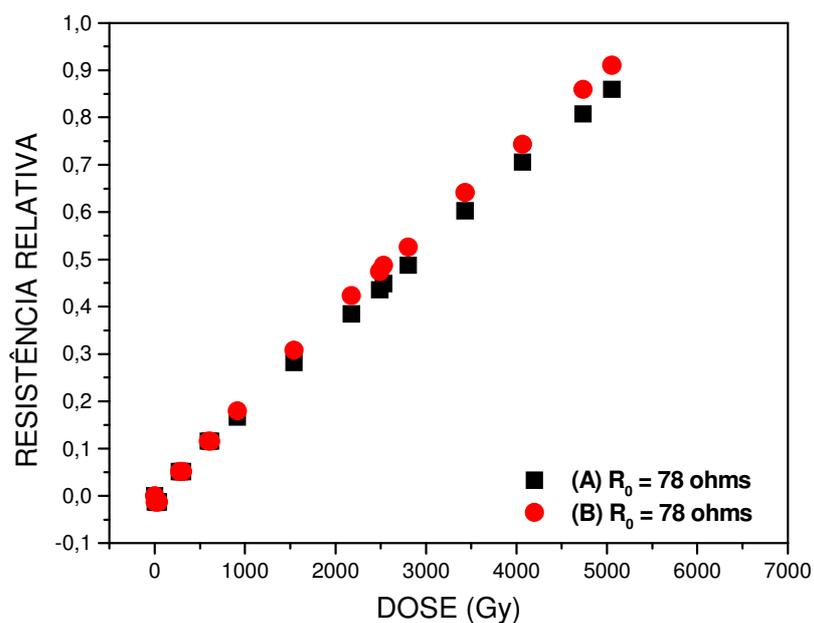


Figura 28: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo V) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ): (A e B) nas mesmas condições ambiente e com resistências iniciais iguais.

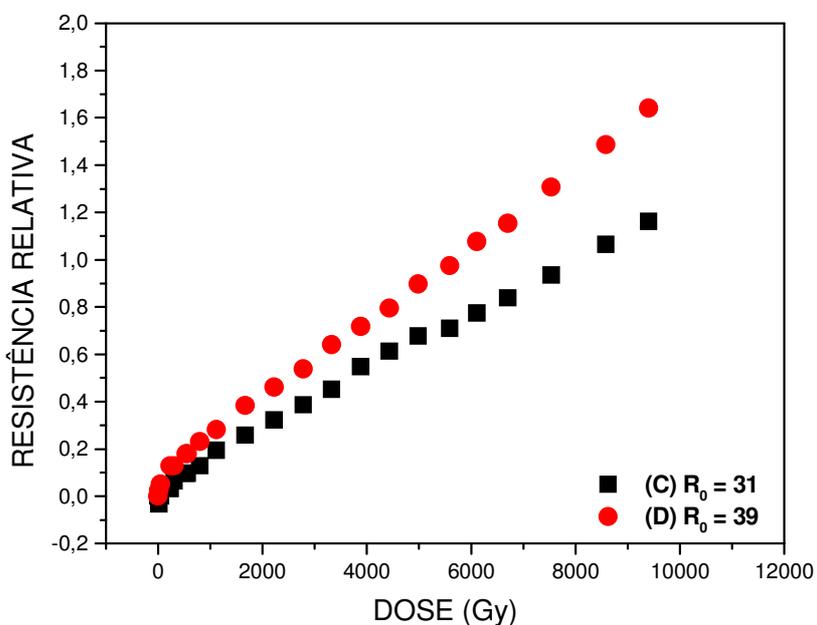


Figura 29: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo V) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) nas mesmas condições ambiente: (C) com resistência inicial igual a 31  $\Omega$  e (D) com resistência inicial igual a 39  $\Omega$ .

#### 4.8 Estabilidade de resposta do filme V após a irradiação

Para observação da estabilidade de resposta dos filmes após a irradiação (desvanecimento) foi feito o acompanhamento do comportamento da resistência elétrica da PANI dopada previamente irradiados até a dose de 6000 Gy (Figura 30, Tabela 16 em anexo).

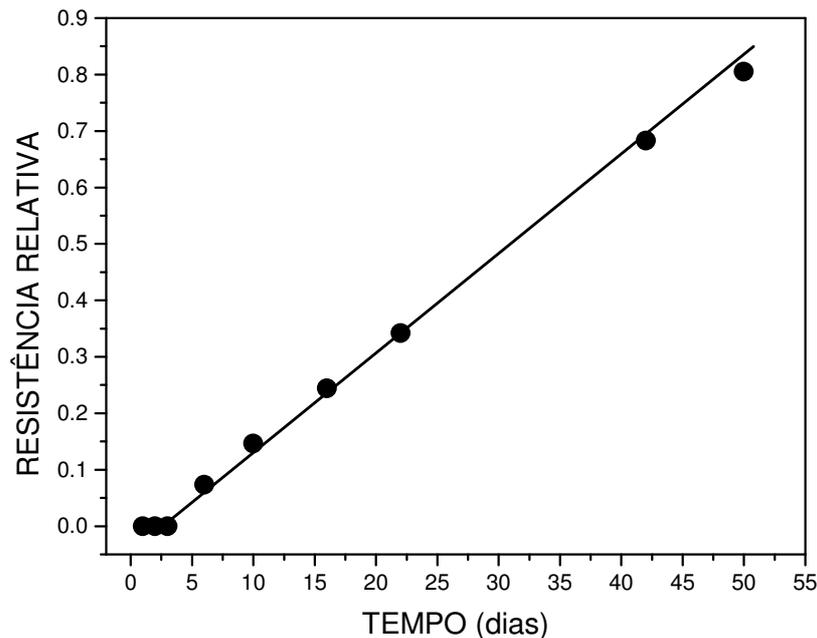


Figura 30: Variação da resistência elétrica relativa em função do tempo de acondicionamento após a irradiação ( $^{60}\text{Co}$ , 6000 Gy) da PANI dopada (tipo V) estocada a temperatura de 28 a 31  $^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 72 – 85%.

As condições de acondicionamento e coleta de dados foram: temperatura variando de 28 a 31 $^{\circ}\text{C}$  (temperatura ambiente), umidade relativa do ar variando de 72 a 85% (umidade ambiente), amostras expostas à luz ambiente (luz solar sem incidência direta) e as medidas foram feitas em tempo real. Os sistemas de medidas das resistências estiveram conectados e ligados durante os 50 dias de análise.

As análises dos resultados indicaram que este material, nas condições de acondicionamento citadas, possui estabilidade de resposta durante três dias. Porém é necessário que as conexões entre o filme e os sistemas de medida não sejam alteradas. Sendo assim, para garantir o registro mais preciso é indicado que os dispositivos de PANI

dopada feitos para fins dosimétricos sejam acoplados a sistemas de leitura com memória. Desta forma seria possível armazenar as variações das resistências durante o período em que o dosímetro esteja (ou não) exposto à radiação.

#### **4.9 Reutilização do dispositivo preparado com o filme V**

Apesar das amostras de PANI dopada apresentarem reversibilidade em seus estados de oxidação e de dopagem, o que possibilitaria a reutilização dos dispositivos, o sistema que foi trabalhado não permite a reutilização do filme irradiado. Esta impossibilidade está associada ao aumento de etapas de tratamento químico, que seriam realizadas nos dispositivos irradiados para que os mesmos estivessem em condições de serem reutilizados. Com o tratamento químico surgem danos (fraturas) na estrutura do filme e na conexão do filme com o suporte e com os eletrodos. Sendo assim, é mais conveniente a utilização deste sistema de forma descartável para que se possa garantir a eficiência do dispositivo dosimétrico.

#### **4.10 Modelagem estatística para o filme V**

A análise estatística, para o filme do tipo V, foi realizada utilizando-se duas amostras cujas resistências iniciais e as condições de irradiação foram idênticas. Com este procedimento foi possível comparar os resultados obtidos experimentalmente e prever o comportamento para amostras preparadas e irradiadas em condições similares.

As amostras utilizadas durante o tratamento estatístico foram as representadas na figura 28 (Tabela 15 em anexo).

A figura 31 (Tabela 17 em anexo) ilustra a regressão linear entre alguns pontos das curvas ilustradas na figura 28. A retirada de alguns pontos experimentais tem o objetivo de dividir os dados em dois conjuntos: o de **treinamento** (Tabela 17 em anexo), que apresenta os dados utilizados para propor uma curva de calibração que represente o comportamento das duas amostras; e o de **teste** (Tabela 17 em anexo) que será utilizado como dados para comparação entre os resultados obtidos através da curva de calibração e os valores experimentais previamente determinados. O ajuste das curvas foi realizado no

intervalo de resposta proposto para o dispositivo (1000 – 6000 Gy) e o conjunto de teste foi selecionado retirando-se pontos alternados das distribuições dos dados.

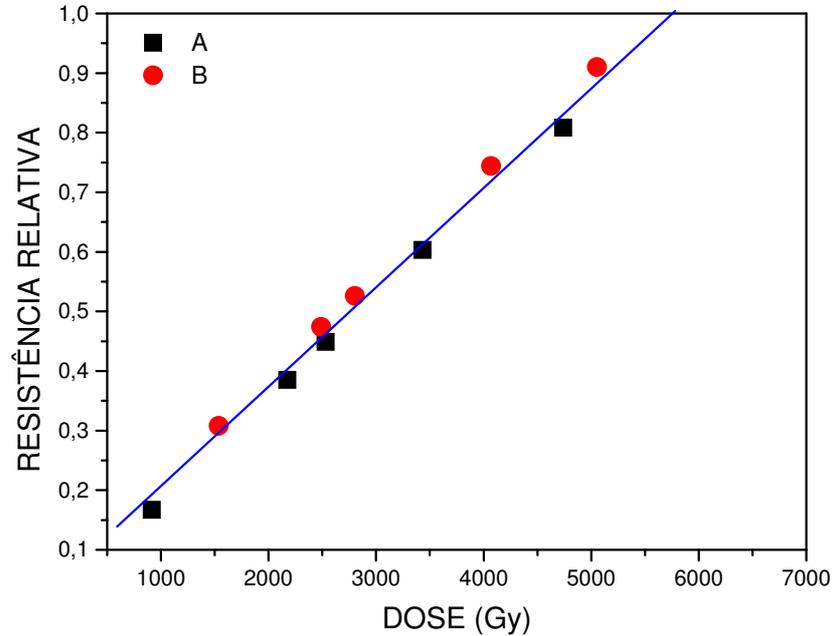


Figura 31: Ajuste linear da variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para dois filmes (A e B) de PANI dopada (tipo V) com resistências iniciais iguais e irradiados ( $^{60}\text{Co}$ ) nas mesmas condições ambiente.

De acordo com a regressão linear o coeficiente de determinação ( $r^2$ ) indica que a fração de variabilidade dos dados explicados pelo ajuste foi de 0,9928, isto significa que apenas 0,72 % da variação dos dados em torno da média não é explicada pelo modelo. Sendo assim, a equação representada a seguir poderá ser utilizada para previsão dos pontos do conjunto de teste.

$$\mathbf{R} = 0,02583 (\pm 0,01672) + 1,71961 \cdot 10^{-4} (\pm 5,16748 \cdot 10^{-6}) \cdot \mathbf{D} \quad (4.1)$$

Para validação da curva de calibração proposta pelo ajuste foram calculadas as resistências elétricas do conjunto de teste, utilizando a equação (4.1), e os resultados foram comparados com os valores experimentais anteriormente coletados (conjunto de teste) (Tabela 17 em anexo). Os resultados mostraram que o erro médio de previsão

(Equação 3.1), para o cálculo da resistência, foi de 3,76 %. Com esta pequena variação percentual é possível sugerir que a curva de calibração, determinada pelo ajuste, poderá ser utilizada para previsão do comportamento de amostras que possuam as mesmas resistências iniciais e que sejam irradiadas nas mesmas condições ambiente.

A finalidade do dispositivo dosimétrico é prever a dose a partir de leituras de resistências elétricas. Como a curva de calibração é satisfatória para previsão dessas resistências na faixa de dose proposta, esta foi utilizada na previsão de doses a partir de valores experimentais conhecidos (conjunto de teste), e os erros de previsão foram calculados. O erro médio para previsão da dose, a partir de resistências experimentais, foi de 4,01%. Com isto, é possível sugerir que para amostras preparadas nas mesmas condições das estudadas, **A** e **B**, (mesma resistência inicial e faixa de umidade durante as irradiações), a curva de calibração estabelecida neste procedimento pode ser utilizada para o cálculo da dose.

## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSÃO

Cinco tipos de filmes foram desenvolvidos e estudados. No entanto, o tipo V apresentou melhores características dosimétricas e estruturais, tais como: boa estabilidade mecânica; possuem boa adesão ao substrato e aos eletrodos; sua resistência elétrica é muito baixa e sua confecção é fácil.

Em condições ambiente onde a umidade relativa esteja na faixa de 65 a 75% podem ser obtidos filmes sensíveis à radiação e conseqüentemente adequados para aplicações dosimétricas.

A estocagem dos filmes de PANI dopada (tipo V) antes da irradiação deve ser feita na ausência de agentes secantes e/ou de equipamentos que reduzam a umidade relativa do ar e do filme, pois estes artifícios podem promover danos na estrutura do filme.

Filmes de PANI dopada (tipo V), recobertos por PMMA, e estocados à temperatura de 30<sup>0</sup>C e umidade relativa do ar na faixa de 65-75%, mantêm sua resistência elétrica estável por 4 dias. Esses filmes, recobertos ou não por PMMA e estocados à temperatura de 30<sup>0</sup>C e umidade relativa do ar de 100%, mantêm sua resistência elétrica estável por 7 dias, porém os efeitos da saturação deste filme pela água ainda não estão estabelecidos e, por comodidade, é mais conveniente se trabalhar na condição ambiente.

Garantindo-se que as conexões entre o filme e o sistema não sejam alteradas, o filme tipo V acondicionado nas condições ambiente (28 a 31 <sup>0</sup>C; 72 a 85 % u.r.) apresenta estabilidade de resposta durante três dias antes e após a irradiação.

A análise do comportamento elétrico de filmes de PANI, tipo V, expostos à radiação indicam que o intervalo de resposta adequado para aplicações dosimétricas é de 1000 a 6000 Gy.

A modelagem estatística dos dados obtidos a partir de filmes semelhantes (preparados simultaneamente e com resistências iniciais iguais), que foram irradiados simultaneamente nas mesmas condições ambiente permitiu a elaboração de uma curva de calibração que explica 99,28% dos dados experimentais, com um erro médio de 4,01% para previsão da dose a partir de leituras experimentais de resistências.

O sistema PANI/ substrato (PMMA) com eletrodos de grafite não possibilita a reutilização do dispositivo dosimétrico, visto que os tratamentos químicos necessários para esta prática induzem danos aos filmes e aos contatos (filme/eletrodos). Por isso, é conveniente que esse tipo de sistema seja descartável e possua um dispositivo de leitura com memória no qual as variações elétricas sejam armazenadas para possíveis utilizações futuras.

Os resultados mostraram que esse tipo de filme pode vir a ser utilizado como dosímetro. No entanto, ainda são necessários testes complementares para determinação de novas curvas de calibração para filmes com diferentes resistências iniciais e irradiados em variadas faixas de umidade relativa do ar. Por outro lado, com os dados obtidos durante a caracterização dos filmes de PANI dopada (tipo V) é possível que um dispositivo dosimétrico preparado com este material possa vir a ser utilizado para calibração de fontes radioativas industriais, substituindo com eficácia o dosímetro Fricke (modificado) que vem sendo utilizado neste intervalo de dose.

## CAPÍTULO VI

### 6. PERSPECTIVAS

Para complementar os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho se fazem necessários os seguintes estudos:

- Buscar novos métodos de preparação de filmes de PANI, de forma que se obtenha filmes com uma melhor interação superficial com os eletrodos do sistema ao qual ele esteja acoplado. Isto possibilita a diminuição de possíveis erros de leitura durante as medidas de resistência elétrica.
- Verificar o comportamento da PANI dopada (filme V) com relação à variação de taxa de dose. Para viabilizar o uso dos dispositivos quando forem expostos à fontes com diferentes taxas de dose.
- Irradiar o filme de PANI dopada (filme V) com fontes gama de diferentes energias para que seja determinado o comportamento deste material com relação à dependência energética.
- Caracterizar a PANI para aplicações dosimétricas em baixas doses, visando diversificar o intervalo de utilização deste material na área dosimétrica. Desta forma deve-se estudar o comportamento deste material, ou de sistemas modificados de forma redox (por oxi-redução), para possibilitar seu uso na dosimetria pessoal e clínica.
- Trabalhar com os filmes em atmosfera inerte (sob vácuo ou gás inerte). Esta prática elimina erros de leitura e possíveis modificações referentes às condições ambientes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-FATTAH, A. A. *et al.* Dyed Acrylic-Acid Grafted Polypropylene Films for High-Dose Radiation Dosimetry. **Radiation Physics and Chemistry**, v.54, p.271-277, 1999.

ABDEL REHIM, F. ABDEL-FATTAH, A. A. A Thin-film Radiation Monitoring Label and Dosimetry System. **Applied Radiation and Isotopes**, v.44, n.7, p.1047-1053, 1993.

ABDEL REHIM, F.; EL-SAWY, N. M.; ABDEL-FATTAH, A. A. Dyed Grafted Films for Large-Dose Radiation Dosimetry. **Applied Radiation and Isotopes**, v.44, n.7, p.1055-1062, 1993.

ANDRADE, A. M., **Comportamento eletrônico e magnético dos materiais**, São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1971. p. 44-53. Tradução de: Electronic and Magnetic Behavior of Materials.

ANGELOPOULOS, M. *et al.* Polyaniline: solutions, films and oxidation state. **Molecular Crystal and Liquid Crystals**, v. 160, p.151-163, 1988.

ANGELOPOULOS, M. *et al.* Polyaniline: processability from aqueous solutions and effect of water vapor on conductivity. **Synthetic Metals**, v. 21, p. 21-30, 1987.

ARAÚJO, E. S. **Estudo dos efeitos da radiação gama nas propriedades mecânicas e ópticas dos policarbonetos**, 1991. p.7-12 Tese (Dissertação de mestrado) Centro de Tecnologia e Geociência, Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco.

ARAÚJO, E. S.; AZEVÊDO, W. M. **Processo de preparação de filmes finos poliméricos de polianilina em substrato não condutor, mecanicamente estável, usando oxidante no estado sólido, emprego como dosímetro para radiação ionizante de alta e baixa dose**, 1997. PI9705883 (Patente).

ATTIX, F. H. **Introduction to radiological physics and radiation dosimetry**. New York John Willey & Sons, 1986. p.264-291.

ATTIX, F. H.; ROESCH, W. C. **Radiation Dosimetry - Instrumentation**. 2.ed. New York Academic Press, 1966. v.2, p.73-439

AZEVÊDO, W. M.; LIMA, A. P. C. de; ARAÚJO, E.S. Radiation-Induced effects on electrical properties of polyaniline. In.: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID STATE DOSIMETRY**, 12. 1999. Anais... Burgos, Spain , 1999(A)....

AZEVÊDO, W. M. de; LIMA, A. P. C. de, ARAÚJO, E.S. Radiation-Induced effects on electrical properties of polyaniline. **Radiation Protection Dosimetry**, v.84, n.1-4, p. 77-81, 1999 (B).

BARROS, G. G.; GALEMBECK, F. Sorption and thermal polymerization of acrylic acid on polyethylene and on polyethylene-iron oxide composite. A comparison between grafting by radiation and thermal methods. **Polymer Bulletin**, v.16, p.499-505, 1986.

BARROS NETO, B. ; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas : UNICAMP, 1995. p.133-177, 217-233

BARTLETT, P. N.; LING-CHUNG, S. K. Conducting polymer gas sensor part II: response of polypyrrole to methanol vapor. **Sensors and Actuators**, v.19, p.141, 1989.

BECKER, K. **Solid State Dosimetry**. Cleveland : CRC Press, 1973. p.46-51.

BREDAS, J. L. Bipolarons in doped conjugated polymers: a critical comparison between theoretical results and experimental data. **Molecular Crystal and Liquid Crystal**, v. 118, p. 49-56, 1985.

CHEN, S. A. *et al.* White light emission from electroluminescence diode with polyaniline as emitting layer. **Synthetic Metals**, v. 82, p.207, 1996.

CLEGG, D. W. ; COLLYER, A. A. The Effects of Ionizing Radiation on Polymers. IRRADIATION EFFECTS ON POLYMERS. **Applied Science**, p.23-37; 39-78, 1991.

De PAOLI, M. A.; DUEK, E. R.; RODRIGUES, M. A. Poly(aniline)/cellulose acetate composites: conductivity and electrochromic properties. **Synthetic Metals**, v. 41-43, p.973-978, 1991.

DHANABALAN, A. *et al.* A study on x-ray irradiation of composite polyaniline LB Films. **Thin Solid Films**, p.327-329, p.808-812, aug. 1998.

DINIZ, F. B.; FREITAS, K. C. S. ; AZEVÊDO, W. M. Ion exchange properties of polyaniline: potentiometric measurements on membranes and coated wire electrodes, **Electrochimica acta**, v.42, n.12, p. 1789-1793, 1997.

DOLE, M. **The radiation chemistry of macromolecules**. New York: Academic Press, 1973. v.2, cap. 2

FALCÃO, E. H. L. **Blendas de polianilina - poli(álcool vinílico) para agravação óptica de imagens e grades de difração**. 1999. 41 p. Tese (Dissertação de mestrado) Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco.

GARCIA, E. A. C. **Biofísica**. São Paulo : Sarvier, 1997. cap.17

HALLYDAY, D.; RESNICK, R.; KRANE, K. S. **Física 3**, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro - RJ, 1996. v. 3, ed. 4, p. 100-102.

HAYASHI, S. *et al.* Radiation induced effect in conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 18, p.591-596, 1987.

HARADA, I.; FURUKAWA, Y.; UEDA, F. Vibrational spectra and structure of polyaniline and related compounds. **Synthetic Metals**, v. 29, p.303-312, 1989.

HARMON, J. P. *et al.* Effects of Ionizing Radiation on the Optical Properties of Polymers. In.: **IRRADIATION OF POLYMERS: Fundamentals and Technological Applications**. Washington : American Chemical Society, p. 302-312, 1996.

HOPKINS, I. R.; RASMUSSEN, P. G. ; BASHEER, R. A. Characterization of solution and solid state properties of undoped and doped polyanilines processed from hexafluoro-2-propanol. **Macromolecules**, v. 29, p.7838 -7846, 1996.

HUGHES, G.; ATKINS, P. W. **Radiation Chemistry**. Oxford : Clarendon Press, 1973.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Manual on mutation breeding**, Vienna. 2 ed. 1977. p.31-32

ISHIGURE, K. *et al.* Radiolysis of high temperature water. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 46, n. 4-6, p. 557-560, 1995.

ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. **Journal Polymer Science and Polymer Chemistry**, v.12, p.11, 1974.

KHAN, H. M.; AHMAD, G. Spectrophotometric analysis of blue polymethylmethacrylate as high-dose dosimeter. **Radiation Physics and Chemistry**, v.35, n.4-6, p.732-738, 1990.

KOVÁCS, A. Application of the sunna dosimeter film in gamma and electron beam radiation processing. **Radiation Physics and Chemistry**, v.57, p.691-695, 2000.

KOVÁCS, A. Applicability of the sunna dosimeter for food irradiation control. **Radiation Physics and Chemistry**, v.63, p.777-780, 2002.

LARANJEIRA, J. M. G. **Um Sensor Condutométrico para Amônia a Base de Polianilina Aplicado à Determinação de Nitrogênio Amoniacal em amostras de Fertilizantes**. 1996. . 128 p. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco.

LEITE, V. et al. Increasing glucose oxidase determination range by flow injection analysis (FIA) using glucose oxidase immobilized on polyaniline. **Biotechnology Techniques**. v.8, p.134, 1994.

LIMA, A. P. C. **Efeitos da radiação gama nas propriedades elétricas da polianilina**. 1999. 83 p. (Dissertação de Mestrado) Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco.

LIMA, A. P.; ARAÚJO, E. S.; de AZEVÊDO, W. M. Conductivity of gamma irradiated polyaniline in different oxidation states. In.: **VI SIMPÓSIO LATINO-AMERICANO DE POLÍMEROS**, 6., (CIP'98), **SIMPÓSIO CHILENO DE FÍSICO-QUÍMICA DE POLÍMEROS**, 4., 1998, Viña Del Mar del Chile. Anais..., Vinã, 1998. v.1, p.370.

LIMA, A. P.; ARAÚJO, E. S.; AZEVÊDO, W. M., Desenvolvimento de filmes finos de polianilina para dosimetria da radiação gama. In.: **REGIONAL CONGRESS ON RADIATION PROTECTION AND SAFETY**, Recife, 2001.

LIMA, A. P. C.; de AZEVÊDO, W. M. & ARAÚJO, E. S. Irradiação de Polímeros Condutores: uma tecnologia para o futuro. In.: **Congresso Geral de Energia Nuclear**, 7., 1999. Belo Horizonte. Anais...São Paulo, ago 31 – set 3, 1999.

LITTLE, W. A., Superconductivity at room temperature, **Scientific American**, v. 212, n. 2, p. 21-27, 1965.

MALMONGE, J. A. et al. Polyaniline mixed L.B. films exposed to x-rays. **Synthetic Metals**, v.101, n.1/3, p. 801-802, may 1999.

MALMONGE, J. A; MATTOSO, L. H. C. Doping of polyaniline and derivatives induced by x-ray radiation. **Synthetic Metals**,. v. 84, p.779-780, 1997.

MATTES, B. R. Polyaniline sol-gels and their third order nonlinear optical effects. **Synthetic Metals**, v.41/43, p.3183, 1991.

MATTOSO, L.H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, São Carlos-SP, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.

MELO, C. P. Polímeros condutores. **Ciência Hoje**, v. 06, n.36, p.39-47, out. 1987.

NADRUZ Jr., W. et al. Immobilization of xanthine oxidase on a polyaniline silicone support. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**. v. 29, p. 347, 1996.

NALWA, H. S. **Handbook of organic conductive molecules and polymers** (Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties). New York : John Willey , 1997. cap.12.

NUSSBAUM, A. **Comportamento eletrônico e magnético dos materiais**, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda.1971. p (44-46). Tradução de: Electronic and Magnetic Behavior of Materials.

O'DONNELL, J. H.; SANGSTER, F. D. **Principles of radiation chemistry**. London, Great- Britain, 1970. cap .2.

OKI, Y. *et al.* Application of polyaniline films to radiation-dosimetry. **Polymeric Materials for Microeletronic Applications**, v.579, p.336-342, 1994.

OKI, Y. *et al.* Application of radiation-induced doping of polyaniline film to measure integrated gamma-ray dose. **In: INTERNATIONAL CONGRESS ON RADIATION PROTECTION AND GENERAL ASSEMBLY OF THE INTERNATIONAL RADIATION PROTECTION ASSOCIATION**, 9., 1996, Vienna, Anais...1996. p.329-331.

OLIVEIRA, S. V.; MOTA, H. C. **Curso Básico de licenciamento e fiscalização em radiologia médica e odontologia**, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Rio de Janeiro, Brasil, 1993. cap.5.

PACHECO, A. P. L.; ARAÚJO, E. S.; de AZEVÊDO, W. M. Polyaniline/poly acid acrylic thin films composite: a new gamma radiation detector. **Materials Characterization**, v.5585, 2003 (accepted 28 april 2003).

PACHECO, A. P. L.; de AZEVÊDO, W. M. & ARAÚJO, E. S. Conducting Polyaniline Films: an option to high doses gamma dosimetry. **In: International Symposium New Trends in Biophysics**. 2001. Recife, 23-26 sep., 2001.

PARENTE, A. H. *et al.*. Glucose biosensor using glucose oxidase immobilized in polyaniline. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v.37, p 267, 1993.

POUCHERT, C. J. **FTIR – The Aldrich Library of FT-IR Spectra**, ed. I, Aldrich Chemical Company, Inc., v.2, 1985. p.(1182 C e D).

REIS, J. C. G. & SIMÕES, A. **Eletrônica Básica**, Rio de Janeiro: Guanabara Dois S/A. 1978. p (120-124). Tradução de: Basic Electronics for Scientists.

RUSSO, M. *et al.* Effects of different matrixes on the dosimetric response of  $\alpha$ -Terthiophene Films from the kGy to MGy Range. **Radiation Physics and Chemistry**, v.63, p.781-784, 2002.

SCAFF, A. M. **Física da radioterapia**, São Paulo, 1997, p.101-108.

SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Infrared spectra of poly(acetylene). **Polymer Journal**, v.2, n.2, p.231-244, 1971.

SHIRAKAWA, H. **Journal of Chemical Society: Chemical Communications**, p.578, 1977.

SIDNEY, L. N.; LYNCH, D. C.; WILLET, P. S. A new radiochromic dosimeter film. **Radiation Physics and Chemistry**, v.35, n.4-6, 1990. p 779-782

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**, 5 ed., New York, John Wiley & Sons, 1991. chap. 3, p.117-118.

SUNARYO, G. R.; KATSUMURA, Y. ; ISHIGURE, K. Radiolysis of water at elevated temperatures - III. Simulation of radiolytic products at 25 and 250<sup>0</sup> C under the irradiation with  $\gamma$  - rays and fast neutrons, **Radiation Physics and Chemistry**, v. 45, n. 5, p. 703-714, 1995.

SWORSKI, T. J. Yields of hydrogen peroxide in the decomposition of water by cobalt  $\gamma$  - radiation. I. Effect of bromide ion, **Journal of American Chemical Society**., v. 76, p. 4687-4692, 1954.

THAUHATA, L.; ALMEIDA, E. S. **Radiações Nucleares (Curso Programado)**. 2.ed. Rio de Janeiro : Ministério das Minas e Energia, Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1984. v.2 e 4.

TIPLER, P. A. **Física para Cientistas e Engenheiros**, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro - RJ, v. 3 (eletricidade e magnetismo), ed. 3, 1995. p. 116-118.

TONG, Z.S. *et al.* Ion induced electrical conductivity versus chemical doping in polyaniline (PANI). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.71, p.26-32, 1992.

YAMASAKI, M. C. R. *et al.* Aplicações das radiações ionizantes em polímeros. In.: **Encontro Nacional de Aplicações Nucleares**. 1. 1991. Recife, p.337-345, 1991.

YAO, Q.; LIU, L. ; LI, C. Studies on electrical conductivity of gamma irradiated polyaniline. **Polymer Bulletin**, China, v. 31, p. 601-605, 1993.

YASUDA, A.; SHIMIDZU, T. Chemical and electrochemical analyses of polyaniline prepared with FeCl<sub>3</sub>, **Synthetic Metals**, v. 61, p. 239-245, 1993.

WEY, Y.; KESEJIN, F.; GUANG-WAY, Y. A Study of leucoemeraldine and the effect of redox reactions on the molecular weight of chemically prepared polyaniline. **Macromolécules**, v.27, n.2, p.518-525, 1994.

WEI, Y. *et al.* A study of the mechanism of aniline polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A**, v. 27, p. 2385, 1989.

WOLSZCZAK, M.; KROH, J. Influence of radiation on conducting polymers. **Radiation Physics and Chemistry**, Poland, v. 48, n.1, p.114-116, 1996.

WOLSZCZAK, M.; KROH, J. ; ABDEL-HAMID, M. M. Effect of ionizing radiation on polyaniline solutions. **Radiation Physics and Chemistry**, Egypt, v. 47, n.6, p. 859-867, 1996.

WOLSZCZAK, M.; KROH, J. : ABDEL-HAMID, M. M. Some aspects of the radiation processing of conducting polymers. **Radiation Physics and Chemistry**, Egypt, v. 45, n.1, p. 71-78, 1995.

## ANEXOS DAS TABELAS

Tabela 1: Medidas da temperatura no interior da câmara do irradiador gamma cell.

<b>DIA</b>	<b>HORA</b>	<b>T (°C)</b>	<b>DIA</b>	<b>HORA</b>	<b>T (°C)</b>
<b>1</b>	17:00	24	<b>13</b>	8:40	23
<b>2</b>	12:35	23	<b>14</b>	7:55	22
<b>5</b>	15:30	22	<b>15</b>	8:30	23
<b>6</b>	9:00	21	<b>16</b>	9:00	24
<b>7</b>	9:00	21	<b>17</b>	8:20	24
<b>8</b>	8:30	21	<b>21</b>	16:25	24
<b>9</b>	8:20	22	<b>22</b>	14:25	24
<b>11</b>	10:50	23	<b>26</b>	8:50	24
<b>12</b>	7:30	23			

Tabela 2: Variação da umidade relativa do ar na sala de irradiação.

<b>DIA</b>	<b>U.R. (%)</b>				<b>DIA</b>	<b>U.R. (%)</b>		<b>DIA</b>	<b>U.R. (%)</b>	
<b>1</b>	72	73	74	75	<b>13</b>	74		<b>25</b>	72	
<b>2</b>	72		78		<b>14</b>	78		<b>26</b>	78	
<b>3</b>	72				<b>15</b>	72	74	<b>27</b>	78	
<b>4</b>	--				<b>16</b>	78		<b>28</b>	78	
<b>5</b>	72	73			<b>17</b>	81		<b>29</b>	74	
<b>6</b>	72				<b>18</b>	--		<b>30</b>	--	
<b>7</b>	72				<b>19</b>	--		<b>31</b>	74	
<b>8</b>	--				<b>20</b>	82		<b>32</b>	70	
<b>9</b>	75				<b>21</b>	82		<b>33</b>	72	
<b>10</b>	--				<b>22</b>	82		<b>34</b>	69	
<b>11</b>	72				<b>23</b>	74		<b>35</b>	66	
<b>12</b>	75				<b>24</b>	66		<b>36</b>	78	

Onde: U.R. (%) = Umidade relativa do ar.

Tabela 3: Medidas da resistência inicial de vinte filmes de PANI dopada dos tipos I, II e V.

AMOSTRA	RESISTÊNCIA INICIAL (X)			AMOSTRA	RESISTÊNCIA INICIAL (X)		
	FILME I (Ω)	FILME II (kΩ)	FILME V (Ω)		FILME I (Ω)	FILME II (kΩ)	FILME V (Ω)
<b>1</b>	38	1,20	23	<b>11</b>	42	1,70	17
<b>2</b>	33	1,90	16	<b>12</b>	40	2,80	32
<b>3</b>	28	3,70	15	<b>13</b>	36	2,80	20
<b>4</b>	27	2,20	12	<b>14</b>	36	1,90	24
<b>5</b>	41	1,50	25	<b>15</b>	33	2,60	21
<b>6</b>	29	1,60	25	<b>16</b>	32	1,80	20
<b>7</b>	68	2,10	16	<b>17</b>	35	0,60	27
<b>8</b>	50	4,50	15	<b>18</b>	43	0,60	17
<b>9</b>	47	1,40	15	<b>19</b>	27	0,30	20
<b>10</b>	40	3,90	21	<b>20</b>	27	0,09	19

Equações utilizadas para o cálculo dos desvios:  $\bar{X} = \frac{\sum X}{N}$  e  $S = \frac{\sum \sqrt{(X - \bar{X})^2}}{N - 1}$

Tabela 4: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo I) irradiados ( $^{60}\text{Co}$ ) com: (A) um dia de secagem; (B) quatro dias de secagem e (C) vinte dias de secagem.

DOSE A (Gy)	R A ( $\Omega$ )	Rrelat A	DOSE B (Gy)	R B ( $\Omega$ )	Rrelat B	DOSE C (Gy)	R C ( $\Omega$ )	Rrelat C
0	225	0	0	51	0	0	43	0
4,91	221	-0,02	0,76	50	-0,02	1,26	43	0
23,52	214	-0,05	1,51	50	-0,02	7,56	43	0
55,81	209	-0,07	2,52	49	-0,04	22,68	43	0
85,29	208	-0,08	5,04	49	-0,04	83,16	43	0
109,86	209	-0,07	7,56	49	-0,04	360,36	43	0
154,09	210	-0,07	22,68	48	-0,06	<b>759,78</b>	<b>44</b>	<b>0,03</b>
486,49	225	0	40,32	48	-0,06	1176,84	46	0,07
<b>637,77</b>	<b>229</b>	<b>0,02</b>	52,92	48	-0,06	1507,72	46	0,07
1986,66	262	0,16	83,16	47	-0,08	1821,46	47	0,09
2163,92	265	0,18	340,20	49	-0,04	2152,84	48	0,12
2481,57	278	0,24	360,36	49	-0,04	--	--	--
2975,43	282	0,25	415,80	49	-0,04	2872,30	50	0,16
3164,97	289	0,28	<b>759,78</b>	<b>51</b>	<b>0</b>	--	--	--
3484,38	292	0,30	1407,92	55	0,08	3611,92	51	0,19
5531,76	322	0,43	1507,72	55	0,08	3980,02	52	0,21
5580,55	324	0,44	1779,88	56	0,10	4316,42	53	0,23
			1821,46	57	0,12	4685,43	53	0,23
			2152,84	58	0,14	5135,38	54	0,26
			2872,30	63	0,24	5393,34	55	0,28
			3611,92	66	0,29			
			3979,84	67	0,31			
			4316,26	69	0,35			
			4685,44	71	0,39			
			5042,02	72	0,41			
			5135,26	73	0,43			
			5393,56	75	0,47			

Onde: **R** = Resistência e **Rrelat** = Resistência Relativa

Obs.: Os ajustes foram calculadas a partir das doses indicadas em negrito.

Tabela 5: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo II) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) em atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).

DOSE (Gy)	R ( $\Omega$ )	Rrelat	DOSE A (Gy)	Rrelat A	DOSE B (Gy)	Rrelat B
0	3,25	0	992,22	0,91	3167,59	3,69
1,19	3,42	0,05	1113,13	0,98	3297,86	3,87
2,38	3,48	0,07	1341,13	1,13	3507,43	4,21
4,76	3,56	0,09	1687,42	1,43	3903,20	5,08
7,14	3,62	0,11	2004,58	1,87	4211,18	5,88
9,52	3,66	0,13	2096,15	2,01	4574,96	6,62
11,90	3,70	0,14	2343,95	2,42	4857,12	7,24
14,28	3,73	0,15	2492,63	2,68	5203,09	8,11
36,65	3,91	0,20	2823,03	2,99	5579,98	9,34
100,44	4,19	0,29				
300,36	4,80	0,48				
314,64	4,83	0,49				
401,51	5,07	0,56				
643,08	5,61	0,73				
700,20	5,71	0,76				
<b>992,22</b>	<b>6,22</b>	<b>0,91</b>				
1113,13	6,44	0,98				
1341,13	6,91	1,13				
1687,42	7,89	1,43				
2004,58	9,34	1,87				
2096,15	9,79	2,01				
2343,95	11,12	2,42				
2492,63	11,95	2,68				
2823,03	12,98	2,99				
3167,59	15,26	3,69				
<b><u>3297,86</u></b>	<b><u>15,85</u></b>	<b><u>3,87</u></b>				
3507,43	16,95	4,21				
3903,20	19,77	5,08				
4211,18	22,38	5,88				
4574,96	24,77	6,62				
4857,12	26,80	7,24				
5203,09	29,64	8,11				
5579,98	33,61	9,34				

Onde: **R** = Resistência e **Rrelat** = Resistência Relativa

Obs.: Os ajustes da figura 14 foram calculadas a partir das doses indicadas em negrito (curva **A**) e negrito sublinhado (curva **B**).

Tabela 6: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo III, no plug) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) em atmosfera ambiente (65-75 % u.r.)

DOSE (Gy)	R ( $\Omega$ )	Rrelat	DOSE (Gy)	R ( $\Omega$ )	Rrelat
0	0,66	0	1213,48	10,56	15,07
1,32	0,64	-0,03	1484,37	14,07	20,42
2,63	0,61	-0,07	1591,68	18,30	26,85
3,95	0,59	-0,12	1862,30	32,30	48,16
5,26	0,57	-0,13	2278,37	32,40	48,32
6,58	0,56	-0,15	2617,11	36,60	54,71
7,89	0,49	-0,26	2763,34	42,30	63,38
9,21	0,45	-0,31	3023,97	44,50	66,73
11,84	0,40	-0,39	3099,72	49,40	74,19
14,47	0,39	-0,41	3387,44	50,80	76,32
17,10	0,38	-0,43	3506,84	61,30	92,30
19,73	0,37	-0,43	3793,51	62,20	93,67
22,36	0,38	-0,43	3861,37	68,60	103,42
24,99	0,38	-0,43	4161,19	65,50	98,70
32,88	0,40	-0,40	4234,30	80,40	121,37
40,77	0,40	-0,39	4512,03	120,80	182,87
48,66	0,43	-0,35	5271,31	184,40	279,67
64,44	0,49	-0,26	5406,23	197,70	299,91
80,22	0,61	-0,07	5728,40	187,00	283,63
357,94	1,92	1,92	6042,16	275,00	417,57
473,66	2,34	2,57	6057,94	276,80	420,31
739,82	3,30	4,03	6153,94	289,60	439,79
748,50	3,31	4,03	6508,99	278,40	422,74
843,97	5,74	7,74	6845,63	194,50	295,04
1108,28	9,00	12,70	7928,40	211,50	320,92
1129,85	8,93	12,59			

Onde: **R** = Resistência e **Rrelat** = Resistência Relativa

Tabela 7: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo IV) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) em atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).

DOSE (Gy)	R ( $\Omega$ )	Rrelat	DOSE (Gy)	R ( $\Omega$ )	Rrelat
0	59	0	2337,65	64	0,09
0,27	59	0	2368,27	64	0,09
1,63	59	0	2409,19	64	0,09
2,98	58	-0,02	2725,72	65	0,10
4,34	58	-0,02	2787,78	65	0,10
5,69	58	-0,02	3110,81	67	0,14
12,47	58	-0,02	3199,43	67	0,14
39,57	57	-0,03	3493,73	68	0,15
76,42	56	-0,05	3583,70	68	0,15
94,85	56	-0,05	3904,84	69	0,17
109,76	56	-0,05	3925,16	70	0,19
133,87	56	-0,05	4309,98	71	0,20
361,51	56	-0,05	4729,76	73	0,24
487,53	56	-0,05	5108,08	73	0,24
753,38	57	-0,03	5493,17	75	0,27
811,65	57	-0,03	5846,83	76	0,29
916,25	58	-0,02	5876,91	76	0,29
<b>1175,87</b>	<b>59</b>	<b>0</b>			
1586,98	61	0,03			
1966,92	62	0,05			

Onde: **R** = Resistência e **Rrelat** = Resistência Relativa

Obs.: Os ajustes da figura 17 foram calculadas a partir das doses indicadas em negrito.

Tabela 8: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo V) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) em atmosfera ambiente (65-75 % u.r.).

DOSE (Gy)	R ( $\Omega$ )	Rrelat	DOSE (Gy)	R ( $\Omega$ )	Rrelat
0	78	0	1539,57	100	0,28
1,10	78	0	2174,67	108	0,39
6,57	77	-0,01	2490,03	112	0,44
24,09	77	-0,01	2530,55	113	0,45
43,80	77	-0,01	2803,20	116	0,49
278,13	82	0,05	3433,92	125	0,60
308,79	82	0,05	4069,02	133	0,71
595,68	87	0,12	4739,16	141	0,81
619,77	87	0,12	5054,52	145	0,86
914,76	91	0,17	1539,57	100	0,28

Onde: **R** = Resistência e **Rrelat** = Resistência Relativa

Obs.: O ajuste da figura 21 foi calculado com todos os dados experimentais.

Tabela 9: Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V), acondicionados à  $T=30^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 65-75%: (**A**) na ausência de agente secante e (**B**) na presença de agente secante.

DIAS	R ( $\Omega$ ) A	Rrelat A	R ( $\Omega$ ) B	Rrelat B
1	17	0	122	0
2	17	0	160	0,31
3	17	0	212	0,74
4	18	0,06	--	--
7	19	0,12	284	1,31
8	--	--	324	1,66
14	21	0,24	--	--
15	21	0,24	415	2,40

Onde: **R** = Resistência e **Rrelat** = Resistência Relativa

Tabela 10: Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V), acondicionados (C) à T=19 °C e umidade relativa do ar de 54%.

<b>DIAS</b>	<b>R (Ω) C</b>	<b>Rrelat C</b>
1	12	0
2	13	0,06
6	14	0,13
8	14	0,16
9	14	0,17
12	15	0,22
13	15	0,24
16	16	0,29

Onde: **R** = Resistência e **Rrelat** = Resistência Relativa

Tabela 11: Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V), acondicionados (D) à T=30 °C e umidade relativa do ar de 100%.

<b>DIAS</b>	<b>R (Ω) D</b>	<b>Rrelat D</b>	<b>DIAS</b>	<b>R (Ω) D</b>	<b>Rrelat D</b>
1	47	0	12	48	0,02
3	47	0	15	48	0,02
4	47	0	16	48	0,02
5	47	0	17	48	0,02
6	47	0	19	48	0,02
7	47	0	22	48	0,02
8	48	0,02	23	49	0,04
9	48	0,02	24	50	0,06
10	48	0,02	26	49	0,04
11	48	0,02			

Onde: **R** = Resistência e **Rrelat** = Resistência Relativa

Tabela 12: Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V) recoberta por PMMA, acondicionados: **(E)** à T=30 °C e umidade relativa do ar de 65 a 75% e **(F)** à T=30 °C e umidade relativa do ar de 100%.

<b>DIAS</b>	<b>R (<math>\Omega</math>) E</b>	<b>R (<math>\Omega</math>) F</b>	<b>Rrelat E</b>	<b>Rrelat F</b>
1	12	14	0	0
2	12	14	0	0
3	12	14	0	0
4	12	14	0	0
8	13	14	0,08	0
10	14	17	0,17	0,21
18	18	27	0,50	0,93
23	17	23	0,42	0,64

Onde: **R** = Resistência e **Rrelat** = Resistência Relativa

Tabela 13: Variação da resistência elétrica relativa em função dos dias de estocagem, para filmes de PANI dopada (tipo V) recoberta por cera de carnaúba, acondicionados **(G)** à T=30 °C e umidade relativa do ar de 65 a 75%.

<b>DIAS</b>	<b>R (<math>\Omega</math>) G</b>	<b>Rrelat G</b>
1	16	0
3	18	8
7	19	0,15
15	24	0,47
36	34	1,09

Onde: **R** = Resistência e **Rrelat** = Resistência Relativa

Tabela 14: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo V) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ) e atmosfera ambiente (67-81 % u.r.).

DOSE A e B (Gy)	R ( $\Omega$ ) A	R ( $\Omega$ ) B	Rrelat A	Rrelat B	DOSE C e D (Gy)	R ( $\Omega$ ) C	R ( $\Omega$ ) D	Rrelat C	Rrelat D
0	46	51	0	0	0	43	43	0	0
0,76	45	50	-0,02	-0,020	1,260	43	43	0	0
1,51	45	50	-0,02	-0,02	7,56	43	43	0	0
2,52	45	49	-0,02	-0,04	22,68	43	43	0	0
5,04	45	49	-0,02	-0,04	83,16	43	43	0	0
7,56	44	49	-0,04	-0,04	360,36	43	43	0	0
22,68	44	48	-0,04	-0,06	759,78	44	44	0,02	0,02
40,32	44	48	-0,04	-0,06	1176,84	46	46	0,07	0,07
52,92	43	48	-0,07	-0,06	1507,72	46	46	0,07	0,07
83,16	43	47	-0,07	-0,08	1821,46	47	47	0,09	0,09
340,20	44	49	-0,04	-0,04	2152,84	48	48	0,12	0,12
360,36	45	49	-0,02	-0,04	2872,30	50	48	0,16	0,12
415,80	45	49	-0,02	-0,04	3611,92	51	50	0,19	0,16
759,78	46	51	0	0	3980,02	52	50	0,21	0,16
1407,92	49	55	0,07	0,08	4316,42	53	51	0,23	0,19
1507,72	49	55	0,07	0,08	4685,43	53	52	0,23	0,21
1779,88	50	56	0,09	0,10	5135,38	54	53	0,26	0,23
1821,46	50	57	0,09	0,12	5393,34	55	53	0,28	0,23
2152,84	52	58	0,13	0,14					
2872,30	55	63	0,20	0,24					
3611,92	57	66	0,24	0,30					
3979,84	59	67	0,28	0,31					
4316,26	61	69	0,33	0,35					
4685,44	62	71	0,35	0,39					
5042,02	64	72	0,39	0,41					
5135,26	64	73	0,39	0,43					
5393,56	66	75	0,44	0,47					

Onde: **R** = Resistência e **Rrelat** = Resistência Relativa

Tabela 15: Variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para filmes de PANI dopada (tipo V) irradiada ( $^{60}\text{Co}$ ): (A e B) nas mesmas condições ambiente e com resistências iniciais iguais; e (C e D) nas mesmas condições ambiente com resistências iniciais diferentes.

<b>DOSE</b>	<b>R (<math>\Omega</math>)</b>	<b>R (<math>\Omega</math>)</b>	<b>Rrelat</b>	<b>Rrelat</b>	<b>DOSE</b>	<b>R (<math>\Omega</math>)</b>	<b>R (<math>\Omega</math>)</b>	<b>Rrelat</b>	<b>Rrelat</b>
<b>A e B</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C e D</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>(Gy)</b>					<b>(Gy)</b>				
0	78	78	0	0	0	31	39	0	0
1.10	78	78	0	0	17.28	30	40	-0.03	0.03
6.570	77	77	-0.01	-0.01	46.08	31	41	0	0.05
24.09	77	77	-0.01	-0.01	233.28	32	44	0.03	0.13
43.80	77	77	-0.01	-0.01	311.04	33	44	0.07	0.13
278.13	82	82	0.05	0.05	535.68	34	46	0.10	0.18
308.79	82	82	0.05	0.05	564.48	34	46	0.10	0.18
595.68	87	87	0.12	0.12	800.64	35	48	0.13	0.23
619.77	87	87	0.12	0.12	1117.44	37	50	0.19	0.28
914.76	91	92	0.17	0.18	1670.40	39	54	0.26	0.39
1539.57	100	102	0.28	0.31	--	40	55	0.29	0.41
2174.67	108	111	0.39	0.42	--	41	57	0.32	0.46
2490.03	112	115	0.44	0.47	2223.36	41	57	0.32	0.46
2530.55	113	116	0.45	0.49	--	42	59	0.36	0.51
2803.20	116	119	0.49	0.53	2780.16	43	60	0.39	0.54
3433.92	125	128	0.60	0.64	3329.28	45	64	0.45	0.64
4069.02	133	136	0.71	0.74	3882.24	48	67	0.55	0.72
4739.16	141	145	0.81	0.86	--	50	69	0.61	0.77
5054.52	145	149	0.86	0.91	4435.20	50	70	0.61	0.80
					4988.16	52	74	0.68	0.90
					5587.20	53	77	0.71	0.97
					6113.28	55	81	0.77	1.08
					6704.64	57	84	0.84	1.15
					7536.96	60	90	0.94	1.31
					8583.36	64	97	1.07	1.49
					9403.20	67	103	1.16	1.64

Onde: **R** = Resistência e **Rrelat** = Resistência Relativa

Tabela 16: Variação da resistência elétrica relativa em função do tempo de condicionamento após a irradiação ( $^{60}\text{Co}$ , 6000 Gy) da PANI dopada (tipo V) estocada a temperatura de 28 a 31  $^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de 72 – 85%.

DIAS	R ( $\Omega$ ) A	Rrelat
1	41	0
2	41	0
3	41	0
6	44	0,07
10	47	0,15
16	51	0,24
22	55	0,34
42	69	0,68
50	74	0,81

Onde: **R** = Resistência e **Rrelat** = Resistência Relativa

Tabela 17: Ajuste linear da variação da resistência elétrica relativa em função da dose, para dois filmes (**A** e **B**) de PANI dopada (tipo V) com resistências iniciais iguais e irradiados ( $^{60}\text{Co}$ ) nas mesmas condições ambiente.

DADOS EXPERIMENTAIS			CONJUNTO DE TREINAMENTO		CONJUNTO DE TESTE		RESISTÊNCIA CALCULADA		DOSE CALCULADA	ERRO (%)	
Dexp	Aexp	Bexp	At	Bt	Ateste	Bteste	Acal	Bcal	Dcal	Er	Ed
914,763	0,17	0,18	0,17	--	--	0,18	--	0,18	890,73	2,23	2,63
1539,57	0,28	0,31	--	0,31	0,28	--	0,29	--	1489,70	3,19	3,24
2174,67	0,39	0,42	0,39	--	--	0,42	--	0,40	2309,65	5,44	6,21
2490,03	0,44	0,47	--	0,47	0,44	--	0,45	--	2385,25	4,13	4,21
2530,55	0,45	0,49	0,45	--	--	0,49	--	0,46	2681,83	5,34	5,98
2803,20	0,49	0,53	--	0,53	0,49	--	0,51	--	2681,83	4,31	4,33
3433,92	0,60	0,64	0,60	--	--	0,64	--	0,62	3577,38	3,90	4,18
4069,02	0,71	0,74	--	0,74	0,71	--	0,73	--	3949,56	2,84	2,94
4739,16	0,81	0,86	0,81	--	--	0,86	--	0,84	4845,11	2,10	2,24
5054,52	0,86	0,91	--	0,91	0,86	--	0,90	--	4845,11	4,19	4,14

Onde: **Dexp** = dose experimental (Gy); **Aexp** e **Bexp** = resistências relativas das amostras A e B, respectivamente; **At** e **Bt** = resistências relativas, das amostras A e B, utilizadas no conjunto de treinamento; **Ateste** e **Bteste** = resistências relativas, das amostras A e B, utilizadas no conjunto de teste; **Acal** e **Bcal** = resistências relativas, das amostras A e B, calculadas a partir da equação do ajuste; **Dcal** = dose calculada a partir da equação do ajuste (Gy); **Er** = erro de previsão da resistência; **Ed** = erro de previsão da dose.

# ANEXOS DO PEDIDO DE PATENTE

## ANEXOS DO PEDIDO DE PATENTE

DEINPI/PE  
28 JUN 15 03 001041  
Protocolo

PI0302691-4

Número (21)

<b>DEPOSITO</b>		deposição / /
Pedido de Patente ou de Certificado de Adição	PI0302691-4	
<small>[ Espaço reservado para etiqueta (número e data de depósito) ]</small>		

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de uma patente na natureza e nas condições abaixo indicadas:

**1. Depositante (71):**

1.1 Nome: UNIVESIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

1.2 Qualificação: UNIVERSIDADE 1.3 CGC/CPF: 24134488000108

1.4 Endereço completo: AV. PROFESSOR MORAES REGO, 1235 CEP 50670-901 CIDADE UNIVERSITARIA - RECIFE - PE

1.5 Telefone: (81) 3271 8600

FAX: (81) 3271 8600

continua em folha anexa

**2. Natureza:**

2.1 Invenção  2.1.1. Certificado de Adição  2.2 Modelo de Utilidade

Escreva, obrigatoriamente e por extenso, a Natureza desejada: **INVENÇÃO**

**3. Título da Invenção, do Modelo de Utilidade ou do Certificado de Adição (54):**

"Blenda polimérica condutora para medidas e

continua em folha anexa

**4. Pedido de Divisão do pedido nº** , de

**5. Prioridade Interna - O depositante reivindica a seguinte prioridade:**

Nº de depósito      Data de Depósito      (66)

**6. Prioridade - o depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s):**

Pais ou organização de origem	Número do depósito	Data do depósito

continua em folha anexa

**7. Inventor (72):**

Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s) (art. 6º § 4º da LP1 e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

7.1 Nome: WALTER MENDES DE AZEVEDO

7.2 Qualificação: PROFESSOR

90

7.3 Endereço: RUA PROF. JULIO FERREIRA DE MELO 858 AP. 502 BOA VIAGEM  
 7.4 CEP: 51020230 7.5 Telefone (81) 3326 0454  continua em folha anexa

8. Declaração na forma do item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:

em anexo

9. Declaração de divulgação anterior não prejudicial (Período de graça):  
 (art. 12 da LPI e item 2 do Ato Normativo nº 127/97):

em anexo

10. Procurador (74):

10.1 Nome

CPF/CGC:

10.2 Endereço:

10.3 CEP:

10.4 Telefone

11. Documentos anexados (assinale e indique também o número de folhas):  
 (Deverá ser indicado o nº total de somente uma das vias de cada documento)

<input checked="" type="checkbox"/>	11.1 Guia de recolhimento	01 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.5 Relatório descritivo	07 fls.
<input type="checkbox"/>	11.2 Procuração	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.6 Reivindicações	03 fls.
<input type="checkbox"/>	11.3 Documentos de prioridade	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.7 Desenhos	02 fls.
<input type="checkbox"/>	11.4 Doc. de contrato de Trabalho	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.8 Resumo	01 fls.
<input checked="" type="checkbox"/>	11.9 Outros (especificar): ANEXO 1, ANEXO 2, OFICIO				03 fls.
	11.10 Total de folhas anexadas:				17 fls.

12. Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras

Recife, 26/08/2003

Local e Data

Assinatura e Carimbo

Prof. Yony de Sá Barreto Sampaio  
 Vice-Reitor Substituto  
 no exercício da Reitoria IUPERF

1/1

PI0302591

ANEXO 1

TÍTULO DA INVENÇÃO:

“Blenda polimérica condutora para medidas e monitoramento de radiações ionizantes de altas e médias doses”

1/1

PI0302591

ANEXO 2

INVENTORES:

Nome: **Elmo Silvano de Araújo**

Qualificação: Professor

Endereço: Estrada de Aldeia, Km 12 – Condomínio Rica Flora, lote 01 –  
Camaragibe - PE

Bairro: Aldeia

CEP: 50753-660

Nome: **Ana Paula Lima Pacheco**

Qualificação:

Endereço: Rua Dr. Paulo Ramos, 85 – Recife - PE

Bairro: Cajueiro

CEP: 52221-240

## ANEXOS DOS TRABALHOS PUBLICADOS

1. Polyaniline/poly acid acrylic thin films composite: a new gamma radiation detector. **Materials Characterization**, v.5585, 2003 (accepted 28 april 2003).
2. Estudo do Método de Síntese e da estabilidade de resposta da Polianilina Dopada Utilizada em aplicações Dosimétricas. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, ISSN 0104-7698. (publicação prevista para outubro de 2003).

**Observação:** Os trabalhos estão anexados a seguir.



## Polyaniline/poly acid acrylic thin film composites: a new gamma radiation detector

Ana P. Lima Pacheco<sup>a</sup>, Elmo S. Araujo<sup>a</sup>, Walter M. de Azevedo<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Energia Nuclear UFPE, Av. Luiz Freire, 1000, 50740-540, Recife, PE, Brazil

<sup>b</sup>Departamento de Química Fundamental, CCEN-UFPE, Cidade Universitária CEP, 50740-540, Recife, PE, Brazil

Received 22 March 2003; accepted 28 April 2003

### Abstract

In this paper, we present a new and straightforward route to prepare polyaniline/poly acid acrylic (PAA) thin film composites in large areas and on almost any surface. This method was developed to improve the mechanical and adherence properties of polyaniline devices used as ionization radiation sensors. The route consists of the combination of the metal oxidant with polymer acid to form a highly homogeneous and viscous paste, which can be easily spread over any surface. In the second step, an aniline acid solution is brought in contact with the dried paste where polymerization occurs, yielding a high homogeneous and conducting polymer composite. The UV-visible absorption and infrared analysis confirm that a polyaniline/PAA complex is obtained. The four-point conductivity measurements show that the composite conductivity  $\rho$  is the order of  $5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Preliminary gamma radiation interaction with the composite shows that the doped composite exhibits a linear response that can be used in the development of real-time radiation sensors for the dose range from 0 to 5000 Gy.

© 2003 Published by Elsevier Science Inc.

**Keywords:** Polyaniline; Poly(acrylic acid); Composite; Gamma radiation

### 1. Introduction

Photographic films and thermoluminescent materials are largely used for individual dosimetry of ionization radiation because they present several advantages compared with other devices. However, these passive dosimeters do not provide a direct reading of the dose, since they need a further treatment after the irradiation to yield the information about the dose. The present stage of the development of microelectronic technologies makes it possible to design compact, low-power, multifunc-

tional measurement systems with relatively high reliability and immunity to environmental factors [1]. Thus, it has become possible to design a new generation of active dosimeters: the so-called electronic personal dosimeters (EPDs). One of the basic problems faced by EPDs designers is the selection of a suitable radiation detector. The development of new materials such as the conducting polymer has contributed to the development of new types of radiation detectors, which can be used for in situ measurements. Among several candidate polymers, polyaniline stands out because its electrical and optical properties can be changed by oxidation of the main chain or protonation of imine nitrogen backbone. These two doping processes open up a variety of possibilities to design new detector devi-

\* Corresponding author. Tel.: +55-81-32718440; fax: +55-81-32718442.

E-mail address: wma@npd.ufpe.br (W.M. de Azevedo).

ces. Another positive aspect is the fact that polyaniline is very inexpensive. The effects of gamma radiation on conducting polymers have already been investigated [2,3], and the results indicate a linear correlation of polymer conductivity with the applied dose in some cases. According to our previous results [4], we found that leucoemeraldine and polyemeraldine base (the nonconducting form of polyaniline) can be used as a detecting device for low-dose ionization radiation, whereas polyemeraldine salts (the conducting form) are possible high-dose detectors [4]. The radiation interaction mechanisms with the polymer in these three forms are quite distinct. For the former and the third polymers, the radiation interaction is mainly an oxidation process of the main polymer chain yielding a conductivity enhancement for leucoemeraldine and a conductivity decrease for the emeraldine salt, whereas for the second case the ionization radiation induces a doping state in the polymer main chain structure similar to that found in the conventional acid doping process. Although the developed detection device demonstrated an excellent response, we were not satisfied with the polymer adherence to the support and carbon electrode. Additionally, the synthetic method does not allow for the uniform production of large areas for the device. For that reason, in this paper we present an alternative method to synthesize the conducting polymer on top of any support in any form. The methods consist of surface impregnation with high viscous solutions that consist of oxidant and poly acid acrylic (PAA) where polyaniline can be polymerized. This method is slightly different from the conventional method used for polymerization using PAA [5]. The template method provides several advantages over the traditional polymerization method because we are able to adjust material properties to meet the demand for practical applications. The electrical and optical characterization of the composite was performed at room temperature and the effect of gamma irradiation ( $^{60}\text{Co}$ ) up to a dose of 11 kGy was analyzed. It was found that gamma radiation causes significant variations in the conductivity characteristics of the composite that can be used for the development of real-time radiation sensors.

## 2. Experimental

Aniline (Nuclear) was distilled twice under atmospheric pressure and stored in darkness and at low temperature prior to synthesis. Manganese oxide (Merck), poly(acrylic acid) (Aldrich) average  $M_w$  50,000, ethanol (Merck), hydrochloric acid (Merck), and all other reagents were used without further

purification. All aqueous solutions were prepared using distilled and deionized water. The developed method used to prepare polyaniline composite films was an improvement of our later process [4]. Firstly, we prepared a support of PMMA, which was 2 cm in length and 1 cm in width, and then introduced four graffiti electrodes approximately 0.4 cm apart. Next, instead of rubbing the  $\text{MnO}_2$  oxidant on the surface support to form an oxidant film, the oxidant  $\text{MnO}_2$  was mixed with PAA, forming a highly homogeneous and viscous solution, and was spread over the surface. This process allowed one to obtain a very adherent polymer composite on any support, such as metals, polymer, glass or ceramics of any form or shape. The next step consisted of reacting this dried oxidant film with a 0.5-M aniline solution in 1 M hydrochloric acid for a minimum of 15 min. After that, the polymer film was washed with methanol and 1 M hydrochloric acid to remove low molecular weight and other contaminant material. When the solution became clear, the samples were stored in a desiccator.

The polymer composite characterization was performed using infrared, Raman and elemental analysis with an FTIR Bruker I F 66 spectrophotometer, a Jobin Yvon monochromator model U-1000 with the signal detected by a water-cooled photomultiplier RCA C31034-02 and processed by the Jobin Yvon spectralink data acquisition system, and Carlo Erba elemental analyzer model, respectively. Thickness and resistance of PANI films were determined using a Steinmeyer surface profilometer and a high-impedance multimeter Minipa model ET 2080.

The  $^{60}\text{Co}$  irradiation source used was a "gamma cell" Cobalt Irradiator, from Radionics Laboratory, Scotch Plains, NJ, USA with a dose rate of 0.25 Gy/min. All experiments were performed at room temperature, with a relative humidity of ~ 85%.

## 3. Results and discussions

Fig. 1 shows the developed ionization radiation detecting device, consisting of a thin polymeric film deposited on top of a nonconducting surface prepared previously with four graffiti electrodes.

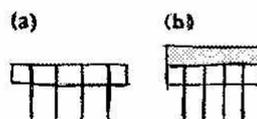


Fig. 1. Radiation detecting device: (a) acrylic support plus graphite electrode, (b) acrylic support plus polyaniline/PAA composite.

The polymeric composite thickness and conductivity were controlled by adjusting the viscosity parameter of the oxidant solution and spread velocity. Thus, with this method, we were able to impregnate large areas of materials such as glass, ceramics, polymers or metals of any form or shape. The aniline polymerization was accomplished by reacting the PAA/MnO<sub>2</sub> complex with an aniline acid solution, so that as the reaction proceeded, a green conducting polymeric complex was formed on top of the electrode support. PAA/PANI complex had been already obtained [5], wherein the conventional method PAA had been used as a polyelectrolyte or a template to guide chemical polymerization of conducting polymer in solution. For polyaniline, the template synthesis yielded a very stable, dark green, colloidal suspension containing fibrils of two different sizes. The smaller one was about 50 nm in diameter and 100–200 nm in length. In some cases, high conductive molecular complexes, in which the anionic dopants incorporated as a part of the molecular complexes, were strongly attached to the polyaniline chain. In our case, probably a similar complex could be formed as the aniline was brought in contact with the polymer oxidant mixture. However, we believed a slightly different polymer morphology was obtained. Experiments to confirm this supposition have now been completed in our laboratory. Fig. 2 shows the infrared spectra for the synthetic steps described above. First, in Fig. 2A, we have the infrared spectra of poly(acrylic acid), where we can distinguish the absorption band of the COOH group at 1720 cm<sup>-1</sup>; as we mix the MnO<sub>2</sub> to PAA, we observed a significant shift in this mode to 1650 cm<sup>-1</sup>, indicating that some interaction has taken place, and is supported by the viscosity increase. Fig. 3 shows the infrared spectrum for the second step where the polyaniline/PAA composite was obtained. As can be seen, the spectrum exhibits most

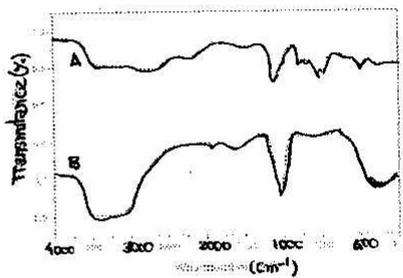


Fig. 2. Room temperature infrared spectra: (A) PAA and (B) PAA plus MnO<sub>2</sub>.

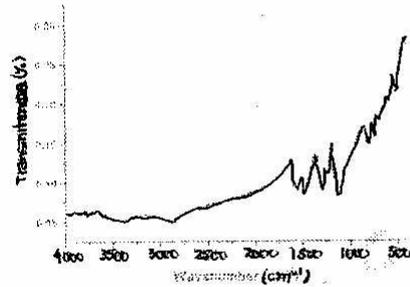


Fig. 3. Room temperature infrared spectra of polyaniline/PAA complex.

of the absorption band characteristics of polyaniline [6], since the PAA and PANI absorption bands overlap in all spectra ranges. However, we can assign the shoulder at about 1600 cm<sup>-1</sup> as being from the COO<sup>-</sup> group, in agreement with the proposed model of Sun et al. [7] for the anionic-cationic complex. Elemental analysis also confirms this assumption since the percentage of C, N, H measured for the polymer complex in the analysis are 51.30%, 8.48% and 4.78%, respectively, whereas for the calculated ratio we have C=66.8%, N=8.66% and H=4.64%. The conductivity measurements using the four-point method for the films of 200 μm thickness show ohmic behaviour with maximum conductivity values of  $\rho = 5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Another interesting result observed for this polymeric complex was the conductivity dependence on the radiation dose. In contrast to the results already obtained for undoped pure polyaniline film (see Ref. [4]), the conductivity data in Fig. 4 show an initial

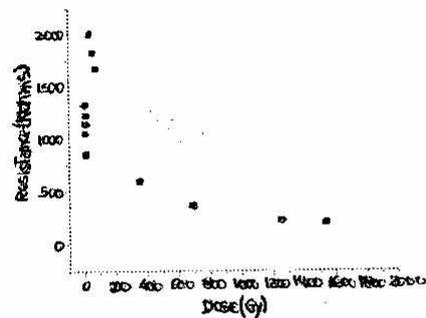


Fig. 4. Resistance dependence as a function of the dose for undoped polyaniline/PAA complex.

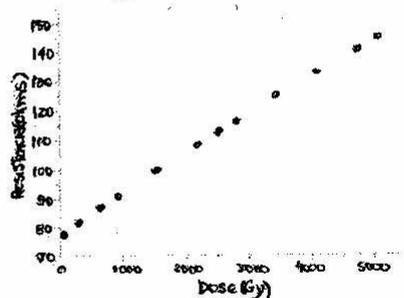


Fig. 5. Resistance dependence as a function of the dose for polyaniline/PAA doped complex.

increase of almost 100%, followed by an exponential decrease in resistance with the dose. This unexpected result can be attributed to the formed polymer complexes, since polyaniline and PAA are a polyanion and a polycation, respectively. The polymer complexes formed belong to a general class of polycation and polyanion complexes usually used as an absorbent polymer (hydro gel) [8]. This hydro gel can absorb a significant amount of water, and this excess water can modify the radiolytic processes that are occurring within the polymer structure. In Ref. [4], we had shown that the conductivity of polyaniline films has a strong dependence on humidity, and this dependence is different for the redox and doping states of the polymer. For the doped polymer complex, Fig. 5 shows a linear response of the resistance with the dose, similar to the results presented for the doped polyaniline film.

#### 4. Conclusions

We have presented a straightforward method to synthesize polyaniline/PAA complexes on a large scale on any surface with any shape. The conducting polymer complexes are very stable and have a high adherence to the surface. The analysis of the interaction of ionizing radiation with the polymer surface reveals that these polymeric complexes demonstrate a high potential for use in gamma radiation dosimetry for low- and high-dose applications.

#### References

- [1] Beuvill E, Borer K, Ches E, Hejme ENM, Jaron P, Lisowski B, et al. Amplex, a low noise, low power analog signal processor for multielectrical silicon particle detection. *Nucl Instrum Methods* 1990;A288: 157-67.
- [2] Yao Q, Liu L, Li C. Studies on electrical conductivity of gamma irradiated polyaniline. *Polym Bull* 1993;31: 601-5.
- [3] Wolszczak M, Kroh J, Abdel-Hamid MM. Some aspect of the radiation processing of conducting polymer. *Radiat Phys Chem* 1995;45:71-8.
- [4] Azevedo WM, Lima AP, Araújo ES. Radiation effects on the oxidation states of conducting polymeric films. *Radiat Prot Dosim* 1999;84:1-4.
- [5] Liu JM, Yang SCJ. *Chem Soc Chem Commun* 1991: 1529.
- [6] Quillard S, Louarn G, Buisson JP, Lefrant S. *Synth Met* 1993;55-57:475.
- [7] Sun L, Liu H, Clark R, Yang SC. *Synth Met* 1997; 84:67.
- [8] Lysaght MJ. In: Holliday J., editor. *Ionic polymers*. London: Applied Science; 1975. p. 281.

# ESTUDO DO MÉTODO DE SÍNTESE E DA ESTABILIDADE DE RESPOSTA DA POLIANILINA DOPADA UTILIZADA EM APLICAÇÕES DOSIMÉTRICAS

Ana P. L. Pacheco <sup>1</sup>; Elmo S. Araújo <sup>1</sup>; Walter M. de Azevêdo <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Energia Nuclear (DEN/UFPE)

Av. Prof. Luiz Freire - 1000 – Cidade Universitária, Recife / PE. CEP: 50740-540.

FONE: (081) 3271.8252, FAX: (081) 3271.8250.

e-mail: apcl@den.ufpe.br

<sup>2</sup> Departamento de Química Fundamental (DQF/UFPE)

Av. Prof. Luiz Freire – Cidade Universitária, Recife/PE. FONE: (081) 3271.8443.

## RESUMO

Estudos preliminares indicaram que o polímero polianilina (PANI) é potencialmente adequado para utilização na área dosimétrica devido as suas propriedades óticas e condutora, fácil manuseio, por ser um material de baixo custo, por ser possível confeccionar dispositivos em diferentes geometrias e porque o sistema utilizado para as medidas de variação da resistência elétrica são bastante simples. Experimentos realizados em nossos laboratórios comprovaram que a condutividade elétrica da PANI é diretamente afetada pela dose absorvida. Dessa forma é possível quantificar a dose que um dispositivo de PANI recebeu analisando-se a variação de sua resistência quando submetido à radiação ionizante. No entanto, para que um material seja utilizado na área de dosimetria é necessário que sejam feitos estudos específicos para sua efetiva caracterização. Um desses estudos é o da estabilidade de resposta do material ao longo do tempo, antes e depois da irradiação. Neste trabalho mostraremos o estudo da estabilidade de resposta da PANI, durante seu acondicionamento, antes de sua irradiação. Para isto, utilizaremos filmes de PANI dopadas, sintetizados por diferentes metodologias e acondicionados em diferentes condições de temperatura e umidade. Este estudo é de relevante importância para que se possa definir qual o melhor método de síntese dos filmes de PANI, que serão utilizados na confecção de dispositivos para aplicações dosimétricas, como também em que condições esses dispositivos devem ser acondicionados antes de sua irradiação.

**Key word: Polyaniline, dosimetry, conductor polymer**

## I. INTRODUÇÃO

A polianilina (PANI) é um polímero condutor que vem se destacando no meio científico por possuir, além das propriedades peculiares aos polímeros condutores, uma boa estabilidade em condições ambiente, por atingir altos níveis de condutividade, e por apresentar síntese de baixo custo [1-3].

Estudos preliminares indicaram que a PANI pode vir a ser utilizada na confecção de dispositivos a serem utilizados na área de dosimetria [4-15]. Contudo, os testes para sua caracterização efetiva como material dosimétrico, ainda vêm sendo desenvolvidos.

Experimentalmente, o comportamento da PANI submetida à radiação foi acompanhado e a partir dessas observações foi formulado um modelo do mecanismo da interação da radiação gama com a PANI.

Esse modelo foi desenvolvido com base na oxidação da cadeia polimérica da PANI, combinada com a radiólise das moléculas de água presentes no sistema irradiado [4, 8-10].

Por ser a PANI um polímero desprovido de boas propriedades mecânicas, desenvolvemos e caracterizamos uma nova rota de síntese, com a finalidade de trabalhar com filmes de PANI mais resistentes mecanicamente e realizar testes para possibilitar sua aplicação na área de dosimetria.

Esse trabalho tem o objetivo de apresentar um novo método de síntese e comparar seu comportamento durante o acondicionamento, com o método já existente. A relevância do teste de acondicionamento é mostrar o período de tempo e em que condições ambiente o filme de PANI pode ficar acondicionado, antes de ser submetido à radiação, sem trazer prejuízos para suas respostas quando estiverem sendo utilizados na área de dosimetria

## II. EXPERIMENTAL

Os filmes de PANI dopada foram preparados, sobre substratos de acrílico com eletrodos de grafite, Fig. 1, por

polimerização química oxidativa da anilina. Para síntese desses filmes foram utilizados dois métodos distintos:

### Método I

O agente oxidante (óxido de manganês -  $MnO_2$ ), foi adsorvido por meio de fricção à superfície de um substrato isolante, apresentado na Fig. 1. Em seguida, o substrato foi imerso em uma solução de cloridrato de anilina (0,5M de anilina em HCl 1M) por 3,5 horas. Depois de formado, o filme foi lavado com água destilada e imerso em solução de HCl 1M por 30 minutos. Este método já é bastante conhecido e está detalhado na literatura [4, 6, 15].

### Método II

O agente oxidante ( $MnO_2$ ) foi misturado ao poli(ácido acrílico) e a água destilada na proporção de 2:1:1 em peso. A solução viscosa formada foi fixada à superfície do substrato (apresentado na Fig. 1) com o auxílio de uma espátula, dando origem a uma fina película depois de seco. Em seguida, o substrato foi imerso em uma solução de cloridrato de anilina por 3,5 horas. Depois de formado, o filme foi lavado com água destilada e imerso em solução de HCl 1M por 30 minutos.

Os espectros de FT-IR das amostras de PANI dopada foram obtidos com o equipamento FT-IR, modelo IFS-66 da BRUKER, no intervalo de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

Os filmes formados são mecanicamente mais resistentes ao manuseio, possuem resistências elétricas menores ( $\sim 20\Omega$ ) que as dos filmes preparados pelo método I ( $\sim 40\Omega$ ) e suas medidas superficiais são de  $0,8\text{cm} \times 2\text{cm}$ .

### Medidas das espessuras dos filmes preparados pelo método II

As espessuras desses filmes foram medidas com um paquímetro digital Mitutoyo. A metodologia utilizada para obtenção dessas espessuras foi a diferença entre a espessura do suporte sem e com o filme de PANI dopada. Para isso, foram obtidas as médias das espessuras de 22 filmes a partir da média aritmética de 8 medidas, distribuídas conforme os pontos vermelhos apresentados na Fig.1, para cada filme analisado.

Os filmes preparados por esse método possuem espessuras médias de  $(0,21 \pm 0,08)\text{mm}$ .

### Medidas das Resistências elétricas

As medidas das variações das resistências elétricas foram feitas com um multímetro digital, modelo ET-1000 da MINIPA. Essas medidas foram feitas conectando-se o multímetro aos eletrodos de grafite representados na Fig. 1.

A resistência medida para o dia 1 corresponde à leitura feita após 24 horas da síntese de cada filme.

### Umidade e Temperatura

O acompanhamento da umidade relativa do ar (U) e da temperatura (T) foi feito com um medidor de umidade relativa em função das temperaturas secas e úmidas, da INCOTERM, do ambiente ao qual estavam expostos os filmes.

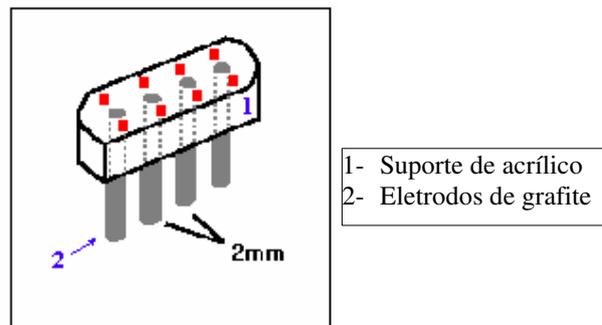


Figura 1. (■) Marcação dos pontos utilizados para o cálculo das espessuras dos filmes

### III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para caracterização da PANI dopada, preparada pelo método II, foram feitos espectros de infravermelho das várias etapas da síntese. A Fig. 2 ilustra o comportamento do espectro de infravermelho do poli(ácido acrílico) e das duas primeiras etapas da síntese.

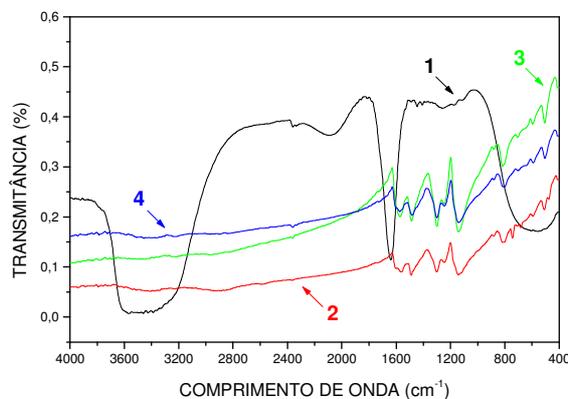


Figura 2. Caracterização do filme formado pelo método II: (1) Solução de poli(ácido acrílico) +  $MnO_2$ ; (2) Filme formado após a reação do cloridrato de anilina com a película formada no item 1; (3) Filme lavado com água destilada; (4) Filme dopado com HCl.

Observando os espectros 1 e 2, da Fig. 2, podemos notar o desaparecimento dos picos das regiões de  $3800-2900\text{cm}^{-1}$ ,  $1800-1500\text{cm}^{-1}$  e  $1000-400\text{cm}^{-1}$ , indicando que o poli(ácido acrílico), por ser solúvel em água, provavelmente foi transferido para solução de cloridrato. A partir dos espectros 2, 3 e 4 já podemos caracterizar o filme formado pelo método II como sendo PANI na forma dopada. A Fig. 3 compara os

espectros de infravermelho de filmes sintetizados pelos métodos I e II, e comprova que por ambos os métodos o material sintetizado é PANI dopada.

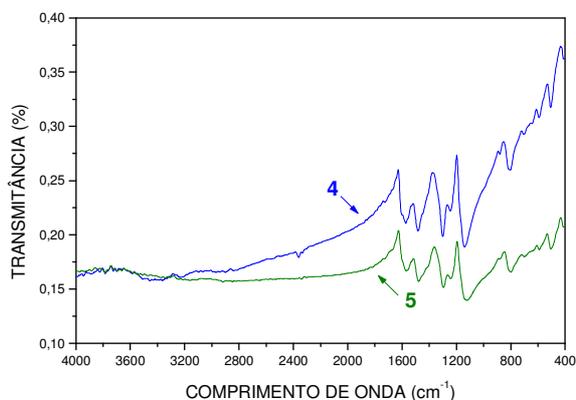


Figura 3. PANI dopada: (4) sintetizada pelo método II e (5) sintetizada pelo método I

Para realização deste trabalho, foram preparados vários filmes de PANI dopada e acondicionados em diferentes condições ambiente.

A Fig. 4, apresenta o resultado da variação da resistência elétrica de filmes preparados pelos métodos I e II, e acondicionados na ausência ou presença de agente secante.

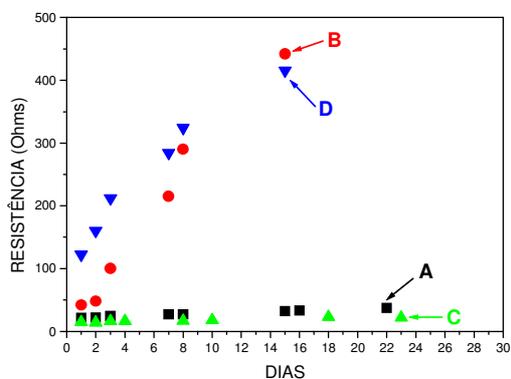


Figura 4 . PANI dopada acondicionada a T=30°C e U=71%: **Método I** - (A) na ausência de agente secante e (B) na presença de agente secante; **Método II** - (C) na ausência de agente secante e (D) na presença de agente secante

Durante as medidas a temperatura ambiente foi 30°C e a umidade relativa do ar de 71%. Os filmes estavam acondicionados no dessecador, com ou sem agente secante, e só eram expostos no momento das medidas.

O coeficiente de variação percentual (CV%) das resistências foram calculados conforme a Eq. (1): Ri é a resistência inicial e R as resistências medidas durante o período do experimento.

$$CV\% = [ (R - Ri) / Ri ] \times 100 \quad (1)$$

Os resultados, das amostras A, B, C e D, mostraram que existe uma grande variação nos valores das resistências elétricas para as amostras acondicionadas na presença do agente secante.

Na Fig. 5, estão representados os CV% das amostras A, B, C e D. Nela podemos observar melhor o efeito da secagem, pois com o cálculo desses coeficientes são eliminados os efeitos das resistências iniciais de cada filme. Podemos assim ter uma melhor visualização do grau de variação percentual para cada amostra.

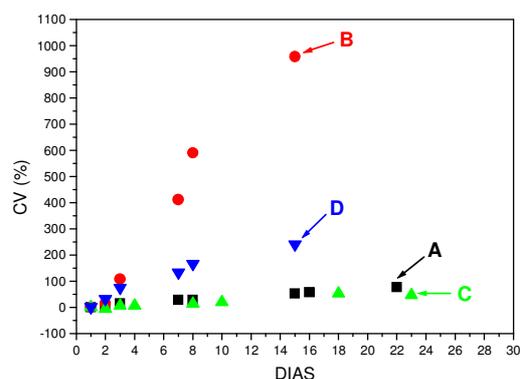


Figura 5 . PANI dopada acondicionada a T=30°C e U=71%: **Método I** - (A) na ausência de agente secante e (B) na presença de agente secante; **Método II** - (C) na ausência de agente secante e (D) na presença de agente secante.

Apesar das variações nas resistências, em ambas as condições de acondicionamento, os filmes sintetizados pelo método II tiveram variações menores que os sintetizados pelo método I, principalmente no que diz respeito a retirada de moléculas de água absorvidas pelo filme.

A Fig. 6 ilustra os CV% de duas amostras preparadas pelo método II e que foram acondicionadas em ambiente climatizado à temperatura de 19°C e umidade relativa do ar a 54%. Uma das amostra foi exposta diretamente ao ambiente e a outra só era exposta no momento das medidas. Baseando-se nos resultados dos filmes A, B, C e D, essas amostras foram acondicionadas na ausência de agente secante. Como a climatização foi feita com o auxílio de um aparelho de ar condicionado, esse equipamento se comportou como agente secante diminuindo a umidade ambiente.

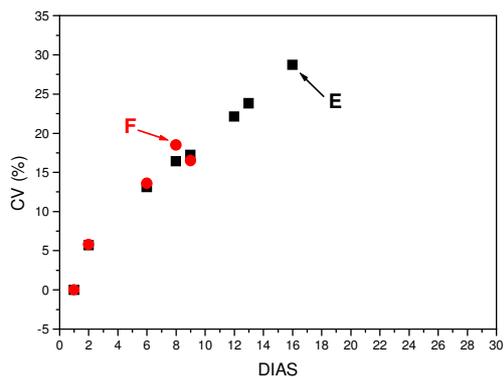


Figura 6. PANI dopada acondicionada a  $T=19^{\circ}\text{C}$  e  $U=54\%$ : **Método II** - (E) exposta diretamente ao ambiente e (F) exposta no momento das medidas

Pelos CV% ilustrados na Fig. 6, podemos observar que o contato com o ambiente com umidade relativa baixa faz com que haja a perda da umidade do filme, resultando no aumento progressivo da resistência. Porém, esse aumento é cerca de 8 vezes menor do que o das amostras expostas ao agente secante.

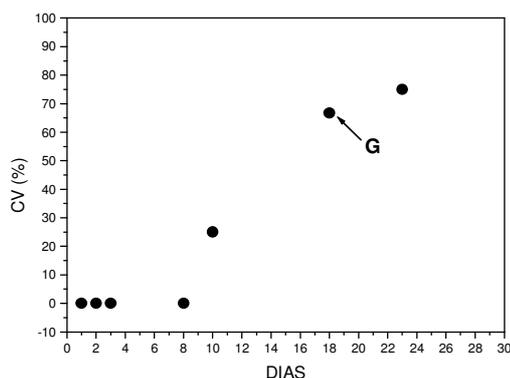


Figura 7. (G) PANI dopada acondicionada a  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $U=100\%$ , e preparada pelo **Método II**

Um filme preparado pelo método II foi acondicionado a  $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=100\%$ , como mostra a Fig. 7. Nessas condições a PANI consegue manter a resistência estável em até 8 dias de acondicionamento, depois disso há um aumento na resistência que é semelhante ao da amostra (A). Este comportamento anômalo ainda está sendo analisado; não se tem ainda uma justificativa plausível para estas respostas.

Com a finalidade de proteger o filme da ação do ambiente, algumas amostras foram preparadas pelo método II e recobertas com uma película de PMMA. Essa película foi obtida pela imersão do filme em uma solução à 10% de PMMA em clorofórmio.

A Fig. 8 ilustra os CV% das amostras recobertas pela película de PMMA, que foram acondicionadas nas seguintes condições: (H) no dessecador sem agente secante e a  $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=71\%$ ; (I) a  $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=100\%$ ; e (J) exposta ao ambiente do laboratório à  $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=71\%$ .

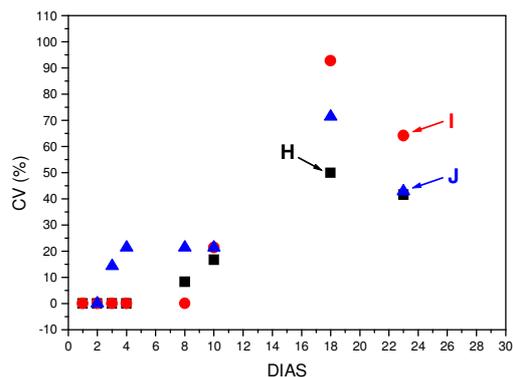


Figura 8: PANI dopada (**Método II**) recobertas pela película de PMMA: (H) no dessecador sem agente secante e a  $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=71\%$ ; (I) a  $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=100\%$ ; e (J) exposta ao ambiente do laboratório a  $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=71\%$ .

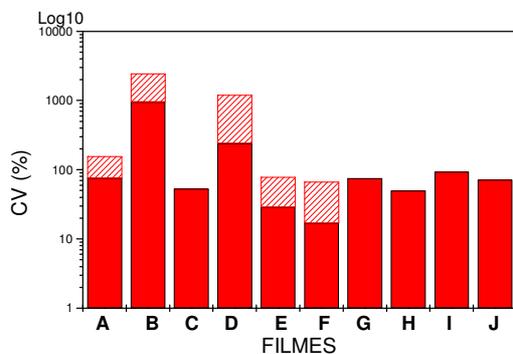


Figura 9. Coeficiente de variação percentual dos filmes de PANI dopada: **Método I** - (A) e (B), na ausência e na presença de agente secante, respectivamente ( $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=71\%$ ); **Método II** - (C) e (D) na ausência e na presença de agente secante, respectivamente ( $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=71\%$ ); (E) exposta diretamente ao ambiente ( $T=19^{\circ}\text{C}$  e  $U=54\%$ ) e (F) exposta no momento das medidas ( $T=19^{\circ}\text{C}$  e  $U=54\%$ ); (G) a  $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=100\%$ ; (H), (I) e (J), recobertas pela película de PMMA, no dessecador sem agente secante e a  $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=71\%$ , a  $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=100\%$  e exposta ao ambiente do laboratório à  $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=71\%$ , respectivamente

Os resultados com os filmes protegidos por PMMA foram: a amostra (H) manteve sua resistência inicial por 4 dias, enquanto que a amostra (J), acondicionada nas mesmas condições de temperatura e umidade, começou a variar a partir do dia 1; e a amostra (I), que estava a 100% de umidade, manteve sua resistência inicial por 8 dias.

Podemos observar que a amostra (J), devido à exposição das condições do ambiente do laboratório (atmosfera ácida, básica, etc.), sofre variações quase que imediatas, enquanto a amostra (H) é mais estável por só ser exposta ao ambiente do laboratório no momento das medidas. No caso da amostra (I), a umidade de 100%

consegue torná-la mais estável por um período de tempo maior, porém, quando começa a ocorrer a variação de sua resistência os percentuais para o mesmo período de medidas são maiores que os das amostras (H) e (J). Isso pode ser explicado pela saturação do filme por moléculas de água. Essa saturação forma uma película d'água sobre a superfície do filme, permitindo que os contra ânions (material que estabilizam os pólarons, possibilitando a condutividade na PANI) migrem para água, dessa forma favorecendo um processo de desdopagem do filme.

A Fig. 9 resume o resultado final das variações percentuais de todas as amostras acondicionadas nas diferentes condições de temperatura e umidade, dos dois métodos de síntese utilizados e da proteção do filme com uma película de PMMA. As barras sólidas desta figura representam os CV% calculados a partir das medidas experimentais, enquanto as barras tracejadas representam a projeção desses resultados para o período de 23 dias, tendo em vista que as amostras A, B, D, E e F não foram medidas até esse intervalo de tempo.

Os resultados indicam que para qualquer que sejam as condições testadas em nosso trabalho, os filmes preparados pelo método II apresentaram menores variações em suas resistências durante o período de acondicionamento.

#### IV. CONCLUSÕES

O filme sintetizado pelo método II é polianilina dopada, conforme a caracterização por FT-IR. Dessa forma uma nova rota de síntese para obtenção da PANI pode ser proposta.

O poli(ácido acrílico) foi utilizado para facilitar a adesão da película do agente oxidante no suporte, durante o método II de síntese da PANI. De acordo com os experimentos, ele é eliminado do sistema de polimerização logo após cumprir sua função.

Filmes de PANI dopada, quando acondicionados na presença de agente secante, apresentam um grande aumento nas suas resistências elétricas, e esta variação é mais acentuada para os filmes preparados pelo método I.

Os filmes sintetizados pelo método II, quando expostos ao ambiente com  $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=71\%$ , apresentam menores variações de suas resistências.

Os filmes preparados pelo método II possuem uma boa retenção de umidade no interior de sua rede polimérica, desta forma são adequados para utilização em aplicações dosimétricas. Quando expostos ao ambiente ( $T=30^{\circ}\text{C}$  e  $U=71\%$ ), a variação da resistência é praticamente equivalente para os filmes sintetizados por ambos os métodos. Se exposto a condições que possam provocar o desprendimento de moléculas de água de seu interior (agentes secantes ou umidades relativas baixas), os filmes sintetizados pelo método II são mais resistentes.

Ambientes climatizados com ar condicionado agem como agente secante para os filmes de PANI, porém a variação da resistência dos filmes preparados pelo método II e acondicionados em ambiente climatizado é 8 vezes menor do que a dos filmes expostos ao agente secante (15 dias). Para o período de até 23 dias essa diferença de variação pode chegar a até 20 vezes.

Filmes sintetizados pelo método II, quando acondicionados a  $U=100\%$ , com ou sem a proteção da película de PMMA (poli(metacrilato de metila)) em sua superfície, mantém sua resistência inicial estável até o prazo de 8 dias. Com a saturação do filme, por uma película de água em sua superfície, há um aumento acentuado na variação dessa resistência.

A película de PMMA faz com que os filmes sintetizados pelo método II sofram os efeitos ambientais com menores intensidades.

Atmosferas agressivas (ácidas, básicas, etc.) modificam as resistências dos filmes, mesmo quando protegidos com uma película de PMMA.

#### REFERÊNCIAS

- [1] WOLSZCZAK, M. and KROH, J. **Influence of radiation on conducting polymers.** Radiat. Phys. Chem., v. 48, n.1, p. (114-116), 1996.
- [2] WOLSZCZAK, M.; KROH, J. and ABDEL-HAMID, M. M. **Effect of ionizing radiation on polyaniline solutions.** Radiat. Phys. Chem., v. 47, n.6, p. (859-867), 1996.
- [3] WOLSZCZAK, M.; KROH, J. and ABDEL-HAMID, M. M. **Some aspects of the radiation processing of conducting polymers.** Radiat. Phys. Chem., v. 45, n.1, p. (71-78), 1995.
- [4] LIMA, A. P. C. Efeitos da Radiação Gama nas Propriedades Elétricas da Polianilina, Recife, Universidade Federal de Pernambuco / CTG / DEN, 1999, 83 p. Dissertação de Mestrado.
- [5] LIMA, A. P.; ARAÚJO, E. S. e de AZEVÊDO, W. M., **Conductivity of gamma irradiated polyaniline in different oxidation states.** VI Simpósio Latino-Americano de Polímeros (CIP'98) e IV Simpósio Chileno de Físico-Química de Polímeros (1998), Viña Del Mar – Chile. Anais..., v.1, p.(370), 1998.
- [6] de AZEVÊDO, W. M.; LIMA, A. P. C. and de ARAÚJO, E.S. **Radiation-Induced Effects on Electrical Properties of Polyaniline.** Radiat. Prot. Dosim., v.84, n.(1-4): p.(77-81): 1999.
- [7] AZEVÊDO, W. M.; LIMA, A. P. C. and de ARAÚJO, E.S. **Radiation-Induced Effects on Electrical Properties of Polyaniline.** 12 th International Conference on Solid State Dosimetry, Burgos – Spain. Anais... 1999.
- [8] LIMA, A. P.; ARAÚJO, E. S. e de AZEVÊDO, W. M., **Desenvolvimento de Filmes Finos de Polianilina para Dosimetria da Radiação Gama.** In: V Regional Congress on

Radiation Protection and Safety, april 29 - may 4, Recife, Brazil, 1999.

[9] LIMA, A.P.C.; de AZEVÊDO, W.M. e ARAÚJO, E. S. **Irradiação de Polímeros Condutores: Uma Tecnologia para o Futuro.** In: VII CGEN-Congresso Geral de Energia Nuclear, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. Anais... ago 31 – set 3, 1999.

[10] PACHECO, A.P.L.; de AZEVÊDO, W.M. e ARAÚJO, E. S. **Conducting Polyaniline Films: An Option to High Doses Gamma Dosimetry.** NTB 2001 International Symposium New Trends in Biophysics, 23-26 sep., Recife, Brazil, 2001.

[11] OKI, Y.; SUZUKI, T.; NUMA JIRI, M.; MIURA, T. and KONDO, K. **Aplication of Radiation-induced Doping of Polyaniline Film to Measure Integrated Gamma-ray Dose.** In: International Congress on Radiation Protection and General Assembly of the International Radiation Protection Association, Vienna. Anais... Vienna: Austrian Radiation Protection Association, v.9, p.(329-331): 1996.

[12] OKI, Y.; SUZUKI, T.; NUMA JIRI, M.; MIURA, T. and KONDO, K. **Aplication of Polyaniline Films to Radiation-dosimetry.** Polymeric Materials for Microeletronic Applications, v. 579, p.(336-342): 1994.

[13] MALMONGE, J. A.; DHANABALAN, A.; FARIA, R. M. and OLIVEIRA O.N. **Polyaniline Mixed LB Films Exposed to X-rays.** *Synthetic Metals*. V. 101, n.(1-3), p.(801-802): May 1999.

[14] DHANABALAN, A.; MALMONGE, J. A.; RIUL, A.; FARIA, R.M. and OLIVEIRA O.N. **A Study on X-ray**

**Irradiation of Composite Polyaniline LB Films.** *Thin Solid Films*. v. (327-329), p. (808-812): Aug.1998.

[15] LARANJEIRAS, J.M.G.; de AZEVÊDO, W.M. and de ARAÚJO, M.C.U. **A Conductimetric System Based on Polyaniline for Determination of Ammonia in Fertilizers.** *Anal. Lett.*, v. 30, p. (2189-2209): 1997.

#### ABSTRACT

Preliminary studies indicated that PANI is a suitable material for the use in the dosimetry area. Experimental results indicate that the conductivity properties of the polymer is affected by the absorbed dose. In that reason it is possible to quantify the dose, analyzing the variation of the electrical resistance of the polymer as a function of the dose. However, to use this material in the dosimetry area it is necessary to study the response stability of the material along the time, before and after the irradiation. In this work we will show the study of the stability behavior of PANI, during its life time. For that we will use films of doped PANI, synthesized by different methodologies and conditioned in different temperature and humidity conditions. This study is important because we can define which is the best synthesis method to produce PANI films that can be used for making devices to be used in dosimetric applications, as well as, the best conditions those devices should be conditioned before its irradiation.