

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA E
INFORMÁTICA INDUSTRIAL**

FÁBIO SEITI HADANO

**SENSORES SEMICONDUTORES POLIMÉRICOS PLANARES PARA
DETECÇÃO DE AMÔNIA**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2020

FÁBIO SEITI HADANO

**SENSORES SEMICONDUTORES POLIMÉRICOS PLANARES PARA
DETECÇÃO DE AMÔNIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências – Área de Concentração: Engenharia Biomédica.

Orientador: Prof. Dr. Wilson José da Silva
Coorientador: Prof. Dr. Fábio Kurt Schneider

CURITIBA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Hadano, Fábio Seiti

Sensores semicondutores poliméricos planares para a detecção de amônia [recurso eletrônico] / Fábio Seiti Hadano. -- 2020.

1 arquivo texto (107 f.) : PDF ; 4,44 MB.

Modo de acesso: World Wide Web

Título extraído da tela de título (visualizado em 18 fev. 2020)

Texto em português com resumo em inglês

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Curitiba, 2020

Bibliografia: f. 103-107.

1. Engenharia elétrica - Dissertações. 2. Detectores. 3. Grafeno - Aplicações industriais. 4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - Aplicações industriais. 5. Amônia - Aplicações industriais. 6. Polianilinas - Aplicações industriais. 7. Detectores - Aplicações industriais. I. Silva, Wilson José da. II. Schneider, Fábio Kurt. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. IV. Título.

CDD: Ed. 23 – 621.3

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba

Bibliotecário: Adriano Lopes CRB-9/1429



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO

A Dissertação de Mestrado intitulada “**Sensores semicondutores poliméricos planares para a detecção de amônia**” defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Fábio Seiti Hadano**, no dia **14 de fevereiro de 2020**, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de Concentração: **Engenharia Biomédica**, Linha de Pesquisa: **Sensores e Instrumentação Biomédica**, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial - CPGEI.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Wilson José da Silva - Presidente – UTFPR

Prof. Dr. Jeferson Ferreira de Deus - UTFPR

Prof. Dr. Regina Maria Queiroz de Mello - UFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 14 de fevereiro de 2020.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família pelo apoio e compreensão.

Ao prof. Dr. Wilson José da Silva pela orientação, sugestões e discussões.

Ao prof. Dr. Fábio Schneider pelas conversas, sugestões e discussões.

À profa. Dra. Paula Rodrigues, do departamento de química da UTFPR, pela contribuição neste trabalho.

Ao prof. Dr. Jefferson de Deus, do departamento de física da UTFPR, pelas conversas, discussões, apoio e síntese do óxido de grafeno reduzido.

Ao pessoal do almoxarifado do DAFIS, Rodrigo Ricetti e Cristian, pelos momentos de descontração e ajuda.

Ao pessoal do laboratório A305 e B308, Anderson, Alisson, Acácio, Tondin, Flávio, Charles, Felipe, Patrick, Edgar e Santana, bem como os agregados Jaqueline, Sara, Igor, Letícia e Jean pelas discussões, conversas e momentos de descontração e patifaria.

Ao Élcio, Pedro, Turco, Marco Antônio, Bolaxa, Chud, San por terem reduzido minha expectativa de vida e volume capilar.

A Capes pelo apoio financeiro deste projeto.

À pós-doutoranda Josiani e ao grupo de polímeros da Universidade de São Paulo - São Carlos/SP pelas medidas de espectroscopia de impedância.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelas medidas de AFM.

Ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da UTFPR-CT pelas micrografias de MEV.

Aos servidores e colaboradores da UTFPR pela manutenção da estrutura da instituição.

RESUMO

HADANO, Fábio Seiti. **Sensores semicondutores poliméricos planares para a detecção de amônia**. 2020. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

Este trabalho tem como objetivo construir, caracterizar e otimizar dispositivos para a detecção de amônia em um ambiente utilizando polianilina como camada sensível aliada ao óxido de grafeno reduzido para o aumento do desempenho do sensor elétrico. A arquitetura do dispositivo tem sua base composta por uma resina fenólica revestida com uma camada de cobre gravada com uma geometria baseada em um arranjo de eletrodos interdigitados. Sobre esta estrutura, é depositada a solução do compósito entre polianilina e óxido de grafeno reduzido para a formação da camada sensível do sensor. Estudos de absorvância e de microscopia foram realizados para averiguar a camada depositada, bem como medidas elétricas para verificar as interações entre os dois materiais. Testes com os sensores foram realizados em um ambiente fechado para avaliar o desempenho do dispositivo em sua aplicação final. O dispositivo apresentou uma melhora no desempenho quando adicionado óxido de grafeno reduzido à matriz do polímero, com uma redução nos tempos de resposta, aumento da sensibilidade e capacidade de retornar aos valores de linha base. A arquitetura proposta neste trabalho apresentou um desempenho competitivo com relação a outros dispositivos presentes na literatura que fazem uso de materiais com custos muito superiores aos utilizados nesta pesquisa, como eletrodos de ouro, prata e platina, bem como técnicas mais refinadas, o que acaba elevando o custo do produto final.

Palavras-chave: Polianilina. Grafeno. Sensores. Amônia.

ABSTRACT

HADANO, Fábio Seiti. **Semiconducting polymeric planary sensors for ammonia detection**. 2020. 107 p. Dissertação (Mestrado em engenharia elétrica e informática industrial) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

This work's main goal is to build, characterize and improve devices for the detection of ammonia in a given ambient using polyaniline as the sensitive layer allied with reduced graphene oxide to improve the sensor's performance. The architecture of the device is based on a dielectric phenolic resin coated with an interdigitated electrode array made of copper. On this electrode array, a sensitive layer composed between polyaniline and reduced graphene oxide is deposited. Absorbance and microscopy studies were done in order to study the thin film behavior, as well as electrical measurements to analyze the interaction between both materials. Tests using ammonia were carried on a closed ambient chamber in order to evaluate the sensor's performance. The device presented an improvement when rGO was added into the polymer's matrix, where a reduction in response time, an increase in sensibility and the capability to return to its baseline were noticed. The proposed architecture showed promising results performance-wise when compared to other sensors published in the literature that uses more expensive materials like gold, silver and platinum electrodes as well as more refined techniques that results in an increase in the device's final cost.

Keywords: Polyaniline. Graphene. Sensors. Ammonia.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Sequência cronológica sobre o desenvolvimento de sensores de NH ₃ baseados em polianilina ao longo dos anos.....	20
Figura 2 – Polianilina e suas possíveis formas.....	23
Figura 3 – Grupos característicos presente na cadeia do grafeno após o processo de oxidação.....	24
Figura 4 – Processos de oxidação e redução para a obtenção do OGr.....	25
Figura 5 – Formação das bandas de energia e de materiais isolantes à condutores.....	29
Figura 6 – Substratos de FR-1 antes do processo de pré-processamento das amostras.....	34
Figura 7 – Geometria de eletrodo adotado para este trabalho. Essa possui <i>espaçamento</i> entre as indentações de 0,3 mm e uma área efetiva de 4,095 mm ² . ..	36
Figura 8 – Processo de transferência térmica dos eletrodos interdigitados	38
Figura 9 – Processo de fotolitografia dos eletrodos interdigitados	39
Figura 10 – (a) Balança analítica da marca Marte modelo AY220 com precisão de 0,0001g utilizada neste trabalho e (b) Típica solução de polianilina com concentração de 20 mg/mL em seu estado de base esmeraldina.	40
Figura 11 – Representação simplificada do processo de <i>spin-coating</i>	42
Figura 12 – Processo de dopagem do polímero. Nesta etapa ocorre a transição da polianilina de seu estado isolante para sua forma de sal esmeraldina.....	43
Figura 13 – Diagrama esquemático do método de quatro pontas colineares.	45
Figura 14 – Ambiente de testes utilizado neste trabalho.....	46
Figura 15 – Diagrama esquemático do funcionamento de um MEV.	49
Figura 16 – Eletrodos de 400, 200, 500 e 300 µm de espessura e <i>gap</i> , respectivamente, confeccionados via transferência térmica.	53
Figura 17 – Região de fronteira entre uma indentação e o <i>gap</i> dos eletrodos interdigitados com 500 µm de espessura confeccionados através da técnica de transferência térmica.....	55
Figura 18 – Perfilometria referente a uma indentação de um eletrodo interdigitado com 500 µm de espessura, confeccionado através da técnica de transferência térmica.	55
Figura 19 – Micrografias com ampliações de (a) 1.000 e (b) 10.000 vezes dos filmes de PANI submetidos a um tratamento térmico em temp. ambiente.	58
Figura 20 – Micrografias com ampliações de 5.000x das regiões (a) de fronteira e (b) centro do <i>gap</i> do filme de PANI submetido a um processo de tratamento térmico a 30° C.	58
Figura 21 – Micrografias com ampliações de 5.000x das regiões (a) de fronteira e (b) centro do <i>gap</i> do filme de PANI submetido a um processo de tratamento térmico a 60° C.	58
Figura 22 – Micrografias com ampliações de 5.000 vezes das regiões (a) de fronteira e (b) centro do <i>gap</i> do filme de PANI submetido a um processo de tratamento térmico a 80° C.....	59

Figura 23 – Micrografias com ampliações de 5.000 vezes das regiões (a) de fronteira e (b) centro do <i>gap</i> do filme de PANI submetido a um processo de tratamento térmico a 100° C.....	59
Figura 24 – Micrografias com ampliações de 5.000 vezes das regiões (a) de fronteira e (b) centro do <i>gap</i> do filme de PANI submetido a um processo de tratamento térmico a 150° C.....	59
Figura 25 – Micrografias com uma ampliação de 20.000 vezes das estruturas (a) de PANI e (b) do composto entre PANI-OGr.....	60
Figura 26 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 10.000 vezes do filme de PANI, utilizada para levantar o diâmetro médio das estruturas.	61
Figura 27 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 10.000 vezes do filme de PANI/OGr utilizada para levantar o diâmetro médio dos agregados de OGr.....	61
Figura 28 - Histograma referente ao diâmetro dos aglomerados de PANI.....	62
Figura 29 – Histograma referente ao diâmetro dos aglomerados de PANI-OGr.	62
Figura 30 – Imagens de MEV utilizadas para a análise de EDS de (a) polianilina e (b) OGr.	64
Figura 31 – Imagens de MEV referentes as partículas de cobre anexadas à matriz do polímero com uma ampliação de 5.000 vezes.	64
Figura 32 – Imagens de microscopia atômica de força da topologia de uma área de (a) 10 x 10 µm e (b) 5 x 5 µm do filme de PANI.	66
Figura 33 – Imagens de microscopia atômica de força da topologia de uma área de (a) 10 x 10 µm e (b) 5 x 5 µm do filme de PANI-OGr.	66
Figura 34 – Imagens de microscopia atômica de força de fase dos filmes de (a) PANI e (b) PANI-OGr.....	66
Figura 35 – Resposta I x V média dos filmes de polianilina submetidos à diferentes tempos de protonação.....	68
Figura 36 – Comportamento da resistência dos filmes ao longo do tempo de protonação.	69
Figura 37 – Filmes de PANI (a) (b) antes e (c) (d) após a protonação por 60 segundos.....	69
Figura 38 – Filmes de PANI (a) (b) antes e (c) (d) após a protonação por 90 segundos.....	70
Figura 39 – Estrutura de bandas presentes na polianilina, com os valores das transições representando o filme de PANI-OGr.	72
Figura 40 – Curvas de absorbância referentes as soluções de PANI e PANI-OGr...72	
Figura 41 – Imagem ilustrativa da lei de Beer-Lambert, onde um feixe incide com intensidade I_0 em um objeto com um coeficiente de absorção α e espessura L , resultando na transmissão de um feixe com intensidade I	74
Figura 42 – Transições ópticas da polianilina em estado EB.	77
Figura 43 – Transições ópticas da solução do composto PANI-OGr.....	77
Figura 44 – Ajuste de reta utilizado para determinar a natureza das transições ópticas da PANI.....	78

Figura 45 – Ajuste de reta utilizado para determinar a natureza das transições ópticas da PANI-OGr.....	78
Figura 46 – <i>Tauc plot</i> referente as amostras de PANI e PANI-OGr com seus respectivos níveis de energia marcados no gráfico.....	79
Figura 47 – Curva J-V referente ao filme de PANI-EB. O gráfico de tamanho reduzido ilustra a resposta J x V enquanto a imagem principal representa a mesma resposta de JxV porém, em escala log-log.....	82
Figura 48 – Curva J-V referente ao filme de PANI-EB-OGr. O gráfico de tamanho reduzido ilustra a resposta J x V enquanto a imagem principal representa a mesma resposta de JxV porém, em escala log-log.....	82
Figura 49 – Curva J-V referente ao filme de PANI-ES. O gráfico de tamanho reduzido ilustra a resposta J x V enquanto a imagem principal representa a mesma resposta de densidade de corrente em função da variação da tensão porém, em escala log-log.	83
Figura 50 – Curva J-V referente ao filme de PANI-ES-OGr. O gráfico de tamanho reduzido ilustra a resposta J x V do polímero enquanto a imagem principal representa a mesma resposta de densidade de corrente em função da variação da tensão porém, em escala log-log.	83
Figura 51 – Variação da resistência de folha do dispositivo em função do aumento da concentração de OGr na matriz do polímero.....	84
Figura 52 – Gráfico de Nyquist para ambos os dispositivos.....	86
Figura 53 – Proposta de circuito equivalente dos canais formados por polianilina e o compósito entre PANI e OGr.....	87
Figura 54 – Densidade de corrente em função da variação de tensão aplicada no dispositivo de ITO/PANI/Al em arquitetura vertical.....	89
Figura 55 – Densidade de corrente em função da variação de tensão aplicada no dispositivo de ITO/PANI-OGr/Al em arquitetura vertical.....	89
Figura 56 – Comportamento do dispositivo, ao longo do tempo, quando aplicado um campo elétrico constante em seus terminais.....	91
Figura 57 –Gráfico ilustrando o momento de transição entre o tratamento do sensor com hidróxido de amônio e a fase de testes com os dispositivos. Este tratamento é necessário para que o sensor consiga atingir um valor de resistência estável para que se inicie a fase de testes.	91
Figura 58 – Representação do comportamento do dispositivo ao longo de diferentes etapas de testes.....	92
Figura 59 –Tempo de resposta do sensor ao introduzir 600 ppm de NH ₃ no ambiente. Em tamanho reduzido, uma ampliação do momento em que o sensor estabiliza.	93
Figura 60 –Tempo de recuperação do sensor após a sua exposição à 600 ppm de NH ₃ . Em tamanho reduzido, o momento em que o sensor retorna à seu valor inicial, R _a	95
Figura 61 – Comportamento do sensor de PANI à múltiplos ciclos de testes com 600 ppm de NH ₃	96
Figura 62 – Plot residual proveniente da curva de calibração, do dispositivo de PANI, quando utilizado um modelo de regressão linear.....	97

Figura 63 – Plot residual proveniente da curva de calibração, do dispositivo de PANI-OGr, quando utilizado um modelo de regressão linear	98
Figura 64 – Curva de calibração de ambos os dispositivos.	99
Figura 65 – Comportamento da magnitude da resposta do dispositivo ao longo de dias após sua fabricação.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estimativa do tempo total para a criação dos eletrodos via transferência térmica	54
Tabela 2: Estimativa do tempo total para a criação dos eletrodos via fotolitografia ..	54
Tabela 3: EDS referente à Figura 30 (a).	64
Tabela 4: EDS referente à Figura 30 (b).	64
Tabela 5: Comparativo entre os dispositivos de PANI e PANI-OGr	96
Tabela 6: Comparativo com outros dispositivos presentes na literatura à temperatura ambiente.....	99

LISTA DE SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CSA	Ácido canforsulfônico
DAFIS	Departamento Acadêmico da Física
DBSA	Ácido dodecilbenzeno sulfônico
EB	Base esmeraldina
ES	Sal esmeraldina
FR-1	Resina fenólica
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado
LUMO	Orbital molecular de menor energia não ocupado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NMP	N-metil-2-pirrolidona
OG	Óxido de grafeno
OGr	Óxido de grafeno reduzido
PANI	Polianilina
PPY	Polipirrol
p-TSA	Ácido p-tolueno sulfônico
SCLC	Corrente limitada por carga espacial
UTFPR	Universidade tecnológica federal do Paraná

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVO GERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1 POLIANILINA.....	22
2.2 ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	23
2.3 BANDAS DE ENERGIA	25
2.4 SENSORES SEMICONDUTORES.....	30
2.5 PANI COMO CAMADA SENSÍVEL PARA O SENSORIAMENTO DE NH ₃	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	34
3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS	35
3.2.1 Limpeza dos substratos	35
3.2.2 Fabricação dos eletrodos.....	36
3.2.2.1 Método de transferência térmica.....	36
3.2.2.2 Método de fotolitografia.....	37
3.2.3 Preparo das soluções	39
3.2.4 Deposição dos filmes.....	41
3.2.5 Dopagem dos filmes	43
3.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	44
3.3.1 Espectroscopia de impedância	44
3.3.2 Resistência de folha.....	44
3.3.3 Testes dos dispositivos.....	45
3.4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA.....	48
3.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	48
3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura	48
3.5.2 Microscopia de força atômica	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1 AVALIAÇÃO DA ARQUITETURA DOS ELETRODOS E MODOS DE CONFEÇÃO	51
4.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES SOBRE OS SUBSTRATOS	56
4.3 DIMENSÕES DOS AGREGADOS DE PANI E PANI-OGR	59
4.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA	63
4.5 RUGOSIDADE DOS FILMES	65
4.6 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO HCL DOS FILMES.....	67
4.7 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.....	70
4.8 NÍVEL DE ENERGIA ÓPTICO.....	72
4.9 REGIME DE CONDUÇÃO DOS FILMES	79
4.10 RESISTÊNCIA DE FOLHA	84

4.11 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	85
4.12 MOBILIDADE DOS PORTADORES DE CARGA	88
4.13 ESTABILIDADE E TRATAMENTO DOS SENSORES.....	90
4.14 TEMPO DE RESPOSTA, REGENERAÇÃO E REPETIBILIDADE	92
4.15 CURVA DE CALIBRAÇÃO E TEMPO DE VIDA ÚTIL	96
5 CONCLUSÃO.....	101
REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

A detecção de gases específicos em um ambiente vem apresentando um grande aumento nos últimos anos. Há diversos ramos que criam esta demanda de detectar moléculas de um determinado elemento, desde a análise da qualidade do ar e controle da emissão de poluentes na atmosfera, até espécies gasosas no sangue. Em particular, a detecção de amônia (NH_3) é crucial para muitos ramos, como na indústria alimentícia, automotiva e química, bem como na área médica e ambiental (TIMMER; OLTHUIS; BERG, 2005).

Este gás é extremamente irritante para as vias respiratórias, olhos e para a pele, podendo ter diferentes efeitos no ser humano, dependendo do grau de exposição e do intervalo de tempo do ocorrido, podendo causar desde leves até severas irritações corporais. Sua inalação pode causar dificuldades respiratórias, broncoespasmos, queimaduras da mucosa nasal, faringe e laringe, dor no peito e edema pulmonar. Sua ingestão causa náuseas, vômitos e inchações (PETROBRAS, 2019). Em exposições dos olhos a pequenas concentrações, podem ocorrer irritações e lacrimejamento e, para exposições a altas concentrações podem ocorrer conjuntivite, erosão na córnea e até mesmo a cegueira (PETROBRAS, 2019).

As faixas de detecção variam de acordo com o segmento em que o sensor é aplicado. Para a detecção de condições ambientais, uma faixa entre 0,1 partes por bilhão (ppb) até 200 partes por milhão (ppm) é desejada (ERISMAN, 2001), enquanto que para o monitoramento da emissão de gases provenientes de veículos, uma faixa que varia entre 4 a 2.000 g/min é necessária (MOOS et al., 2002).

Para evitar explosões ou intoxicações, vazamentos de amônia em plantas industriais geralmente são monitorados para concentrações entre 1 a 100 ppm no ambiente, enquanto que, para vazamentos em geral, uma faixa de 200 a 1.000 ppm é utilizada.

Na área da saúde, um aumento na concentração de NH_3 no hálito do paciente pode ser utilizado em diagnósticos para faixas entre 50 a 2.000 ppb (KEARNEY; HUBBARD; PUTNAM, 2002).

Sensores com base em óxidos de metais, em especial os baseados em dióxido de estanho (SnO_2) (ZAKRZEWSKA, 2001), foram desenvolvidos ao longo dos anos e se mostraram potenciais candidatos, devido à sua porosidade e baixo

custo (IMAWAN et al., 2000; SRIVASTAVA et al., 1994). Seu princípio de operação se baseia na adsorção química das moléculas do analito na camada do óxido, onde o funcionamento deste é governado pela formação de uma barreira dupla Schottky de potencial na interface adjacente aos grãos, causada pelo aprisionamento de portadores de carga (SRIVASTAVA et al., 1994). Quando expostos a um gás redutor, como a amônia, ocorre uma interação entre o NH_3 e o oxigênio presente no óxido, resultando na oxidação do gás na superfície do dispositivo. Esta remoção de oxigênio gera uma redução na altura de barreira do material, afetando a magnitude do sinal elétrico gerado. Porém, um grande problema que estes sensores apresentaram é a baixa seletividade, uma vez que a mesma reação química de adsorção pode ocorrer para diversas espécies de gases redutores.

Sensores catalíticos são uma alternativa para a detecção de NH_3 (TIMMER; OLTHUIS; BERG, 2005). Nestes, a concentração de portadores de carga em um metal catalítico é alterada a partir da mudança na concentração de um determinado gás. Esta alteração pode ser quantificada através de dispositivos de efeito de campo como capacitores (WINQUIST et al., 1984) e transistores (LUNDSTRÖM et al., 1990), e a seletividade destes sensores depende de alguns pontos, como o metal utilizado, a morfologia da camada depositada e sua temperatura de operação.

Dispositivos ópticos de análises também foram empregados na detecção de amônia. Há, na literatura, dois princípios de funcionamento destes sensores. O primeiro se baseia na técnica de coloração, onde uma reação específica causa a mudança de cor quando NH_3 reage com o reagente (GHAUCH, 1999), porém sua gama de aplicações é limitada para meios aquosos, enquanto o segundo método se baseia na análise da absorção óptica como uma metodologia de sensoriamento.

Para os dispositivos que utilizam a técnica de espectroscopia de absorção óptica, um feixe de laser viaja pelo ar ou por uma camada sensível à amônia e o espectro de luz que incide sob o detector do espectrógrafo é influenciado pela composição do gás ou pela característica do material em função da composição do analito (LEE et al., 2003; PEETERS et al., 2000). Embora este sistema exiba alta sensibilidade e seletividade, chegando a limites de detecção de 1 ppb (MOUNT et al., 2002), algumas desvantagens são observadas como o alto custo do equipamento para realizar a aferição e o fato de que esta técnica realiza a medição

entre o feixe e o detector, o que resulta em possíveis diagnósticos inconclusivos para grandes ambientes, necessitando de uma amostragem maior da área.

Outro princípio de medição é através do uso de polímeros semicondutores. Há, na literatura, relatos de diversos polímeros para a detecção de NH_3 como o uso do polipirrol (PPY) e a polianilina (PANI)(BAI; SHI, 2007).

Para os filmes de polipirrol, sua resposta à amônia pode ser dividida em duas parcelas. Uma delas é uma reação irreversível entre o analito e o polímero e a segunda possui um caráter reversível e envolve a redução da forma oxidada do polipirrol (LÄHDESMÄKI, 2000). Esta redução na cadeia causa alterações na condutividade do dispositivo, tornando-o um candidato para sensores resistivos, porém, a irreversibilidade da reação com o elemento alvo resulta em um aumento da massa do polipirrol e causa um decréscimo na sensibilidade do sensor ao longo do tempo sob exposição à NH_3 .

Por outro lado, a polianilina é um material promissor para o sensoriamento de amônia, devido ao fato de que NH_3 desprotona os nitrogênios iminos presentes na cadeia da polianilina quando ela se encontra em seu estado de sal esmeraldina (ES). Nesta reação, o polímero muda de sua forma condutora, ES, para um estado mais isolante, base esmeraldina (EB), causando uma abrupta variação na condutividade da PANI (KUKLA; SHIRSHOV; PILETSKY, 1996). Este mecanismo de transdução é classificado como um processo de adsorção química reversível, devido ao mecanismo de dopagem da PANI ser único e reversível quando em contato com elementos ácidos e básicos (KRUPRIYANOV, 1996). Esta característica marcante da polianilina, aliado com sua síntese simplificada e de baixo custo, capacidade em operar sob temperatura ambiente, fácil dopagem e um desempenho em geral superior para o monitoramento de amônia, quando comparada com PPY, atraiu a atenção de diversos pesquisadores para o desenvolvimento e otimização desta camada para o uso em análises de NH_3 (SONG; CHOI, 2013).

O uso da polianilina para a detecção de amônia teve início em 1987 quando MacDiarmid e colaboradores (MACDIARMID et al., 1987) realizaram a descoberta da capacidade de dopagem/desdopagem da PANI através de um simples processo de protonação/desprotonação. Esta característica do polímero em realizar transições entre um estado mais condutor para um mais isolante de maneira reversível em meios ácidos ou básicos, indicava um enorme potencial para a aplicação deste novo

material para sensores químicos para a detecção de uma ampla gama de elementos. Em seguida, em 1994 e 1996 foram reportados os primeiros sensores baseados em polianilina para a detecção de amônia que exibiam boa reprodutibilidade, capacidade em operar sob temperatura ambiente e alta estabilidade (HIRATA; SUN, 1994; KUKLA; SHIRSHOV; PILETSKY, 1996).

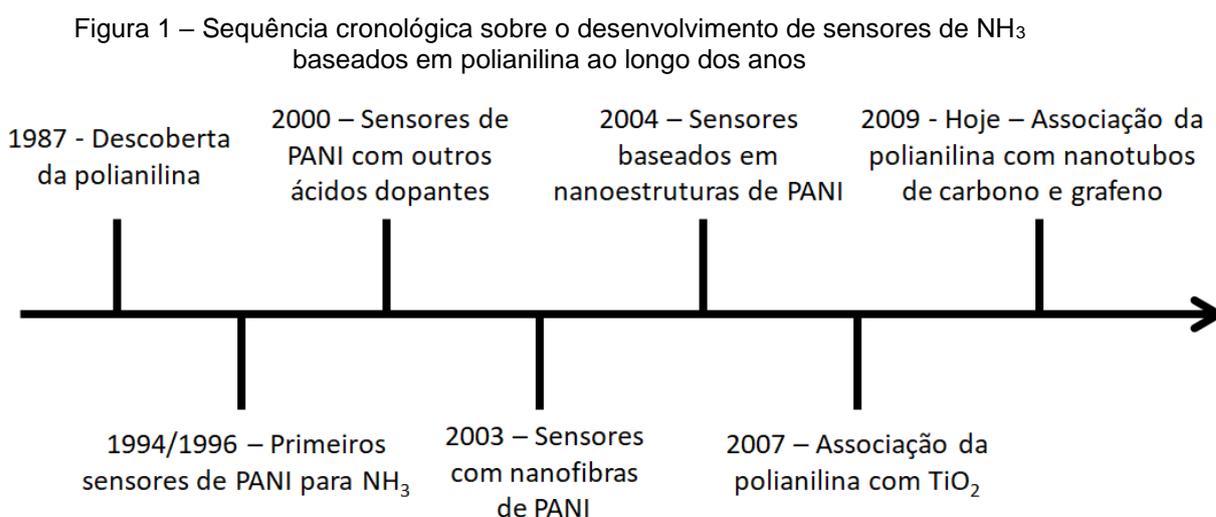
No entanto, este polímero ainda apresentava algumas deficiências relacionadas às questões de sensibilidade e processabilidade. Os trabalhos reportados por Hirata e Kukla tinham PANI em seu estado de sal esmeraldina dopado por ácido perclórico HClO_4 , insolúvel em maior parte dos solventes orgânicos ou aquosos. Esta limitação foi contornada através da dopagem do polímero por meio de outros ácidos como o dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), onde notou-se uma melhor reprodutibilidade quando comparado com os primeiros dispositivos que surgiram (AFZAL et al., 2010; CROWLEY et al., 2008). Outros ácidos utilizados foram o ácido canforsulfônico (CSA) (BANERJEE; KUMAR, 2011; VERMA; DUTTA, 2008), p-tolueno sulfônico (p-TSA) e o polieletrólito poly(4-styrenesulfonate-co-maleic) (VERMA; DUTTA, 2005).

Alguns anos depois, aliado ao aumento de interesse dos pesquisadores em desenvolver estruturas nanométricas bi-dimensionais, começaram a surgir nanoestruturas como as nanofibras de PANI, em 2003, visando melhorar o desempenho do material para o sensoriamento de gases (HUANG et al., 2003). Em seguida, inúmeros estudos que desenvolveram nanocompósitos de PANI foram publicados na literatura como nanotubos (GAO et al., 2008), nanopartículas (CROWLEY et al., 2008) e nanofios (LIU et al., 2004).

Nos anos seguintes, para aumentar ainda mais a sensibilidade dos dispositivos de polianilina, uma associação entre dois materiais com excelentes capacidades para sensoriar amônia foi reportada em 2007, onde foi feita uma mistura entre PANI e dióxido de titânio (TiO_2) (LIU et al., 2017).

Seguindo este novo conceito introduzido em 2007, muitos pesquisadores iniciaram estudos no preparo de compósitos envolvendo polianilina, e esta ideia emergiu como um dos principais ramos de estudo deste segmento até os dias atuais. Híbridos entre polianilina e nanotubos de carbono ou grafeno foram publicados, onde a adição destes materiais resultou no aumento da área ativa do dispositivo para a detecção de amônia. Além do aumento desta área, foi observada

uma sinergia entre o polímero e os nanomateriais com base de carbono e os óxidos de metais, resultando no desenvolvimento de nanocompósitos com desempenhos superiores aos observados nos dispositivos compostos puramente por filmes de PANI, grafeno e os óxidos de metais. A Figura 1 ilustra uma breve linha do tempo sobre a evolução dos sensores de amônia com base em polianilina ao longo dos anos.



Fonte: autoria própria (2019).

Neste trabalho, óxido de grafeno reduzido foi adicionado à matriz da polianilina afim de melhorar o desempenho do dispositivo através do aumento de sua área ativa, criando melhores caminhos de condução para os portadores de carga e melhorando sua resposta ao elemento alvo (NH_3).

1.1 OBJETIVO GERAL

Produzir, caracterizar e otimizar sensores com base em polianilina e óxido de grafeno reduzido para a detecção de amônia em um ambiente.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Compreender os efeitos da adição do óxido de grafeno reduzido na matriz da polianilina

Analisar e comparar o desempenho dos sensores com base no compósito desenvolvido com um dispositivo base, de polianilina, bem como com outros dispositivos relatados na literatura

Determinar a melhor arquitetura de eletrodos para esta aplicação

Avaliar qual a melhor metodologia de confecção do arranjo de eletrodos

Estudar a melhor metodologia de processamento dos filmes finos para esta aplicação

Elaborar uma rotina de testes para verificar a eficácia do dispositivo;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLIANILINA

Devido às suas excepcionais características, quando comparada com outros polímeros intrinsecamente condutores, como boa estabilidade térmica, alta estabilidade em ambiente e altos valores de condutividade, a polianilina é um excelente polímero para a maior parte das aplicações, desde sensores até a confecção de transistores.

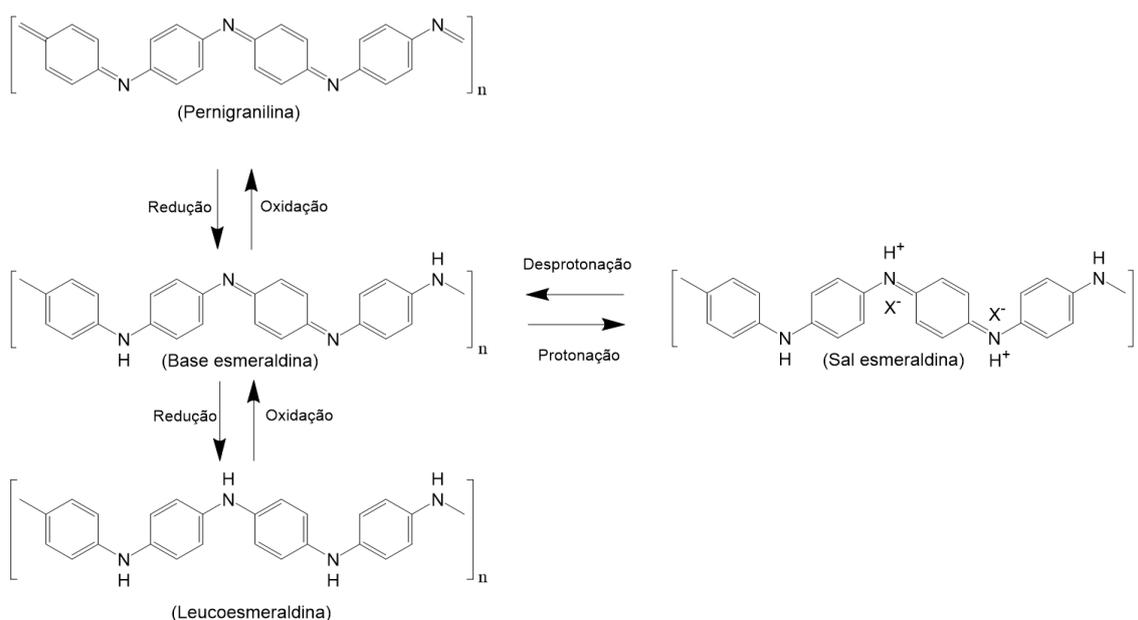
Em termos de custos, o monômero necessário para a sua polimerização, a anilina, não possui alto custo quando comparado com outros monômeros. Sua síntese não exige muita tecnologia específica e suas propriedades podem ser alteradas de forma mais simples quando comparada a outros polímeros condutores (MATTOSO, 1996).

Este polímero pode existir em 4 formas, dependendo do seu potencial redox e pH do ambiente, conforme mostra na Figura 2. O estado totalmente reduzido da cadeia do material é conhecido na literatura por leucoesmeraldina, de coloração amarelada, enquanto o seu estado totalmente oxidado é a pernigranilina, de tom púrpura. Quando parte da sua cadeia se encontra oxidada, com uma proporção entre anéis amino-imino próxima a 1, este estado é denominado como base esmeraldina, de coloração azul. Estas três variações citadas anteriormente dizem respeito às formas isolantes e não dopadas da PANI. Quando a forma de base esmeraldina é tratada com um ácido protônico, é feita a transição do polímero para sua forma condutora e dopada, o sal esmeraldina, de coloração verde. Este tratamento, denominado protonação, não afeta o estado de oxidação inicial da polianilina e, durante este ocorrido, acontece a formação de um *polaron* devido a sucessiva formação de *bipolarons* localizados (TANGUY; THOMPSON; YAN, 2018).

Em uma estrutura polarônica, o cátion radical de um átomo de nitrogênio atua como um buraco. O elétron do nitrogênio adjacente, energeticamente neutro, “pula” para o buraco formado devido à protonação, tornando este buraco, energeticamente falando, neutro. Como resultado, o segundo nitrogênio gera uma vacância devido a migração do elétron para o nitrogênio adjacente. Logo, em uma estrutura de *polaron*, um elétron começa a mover-se ao longo da cadeia do polímero

seguindo um determinado sentido, enquanto um buraco se movimenta com um sentido oposto ao elétron criando, desta forma, uma condução elétrica ao longo da cadeia (STAFSTRÖM et al., 1987).

Figura 2 – Polianilina e suas possíveis formas



Fonte: autoria própria (2019).

2.2 ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

Esta forma de carbono, de morfologia comparável a uma folha bidimensional de átomos unidos por ligações sp^2 , atrai a atenção de muitos pesquisadores devido a suas características como alta condutividade elétrica, flexibilidade, resistência mecânica, alto módulo de Young e boa condutividade térmica (HU et al., 2014). Estas características tornam este material um excelente candidato para inúmeras aplicações como sensores químicos, transistores de efeito de campo (FET's) e eletrodos para supercapacitores (BIN MOHD YUSOFF; DA SILVA; SCHNEIDER, 2019).

O óxido de grafeno (OG), em temperatura ambiente, é um isolante elétrico com valores de resistência na ordem de 10^9 ohms. Pode-se atribuir esta natureza isolante deste material devido à existência de grupos epóxidos e hidroxilas, Figura 3 (a) e (d) respectivamente, no plano basal e de carboxilas e carbonilas, Figura 3 (b) e

(c) respectivamente, nas extremidades da cadeia, o que resulta na existência de átomos de carbono sp^3 -híbridos (TANGUY; THOMPSON; YAN, 2018).

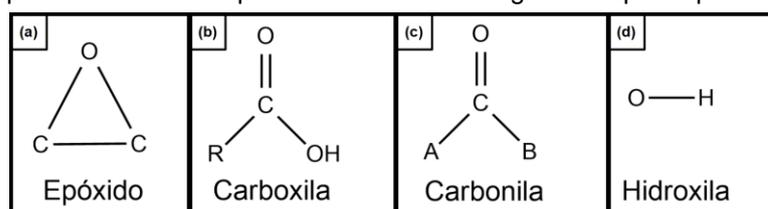
Embora existam áreas contendo átomos de carbono não saturados, estas áreas estão ilhadas em domínios envoltos por imensas áreas contendo átomos de carbono oxidados. Desta forma, o OG mantém este estado isolante até que haja a presença de mais átomos de carbono tipo sp^2 -híbridos obtidos através da remoção dos grupos funcionais de oxigênio, resultando na redução das distâncias entre as ilhas de grafeno ou até mesmo na criação de caminhos de grafite para o transporte de portadores de carga.

A Figura 4 representa o processo para a obtenção do óxido de grafeno reduzido onde, a partir do grafite, é realizada a oxidação da cadeia do material na qual ocorre o surgimento dos grupos funcionais representados pela Figura 3. Após o processo de oxidação, a redução do OGr é realizada para a remoção dos oxigênios de sua cadeia.

Óxido de grafeno reduzido é considerado um excelente candidato para o sensoriamento de gases devido à sua estrutura 2D tipo colmeia, o que resulta em uma exposição dos átomos de carbono ao ambiente de análise por completo, fornecendo, desta forma, uma ampla área de contato com o analito, o que em muitos casos aumenta a sensibilidade devido a uma maior área ativa (PANDEY, 2016).

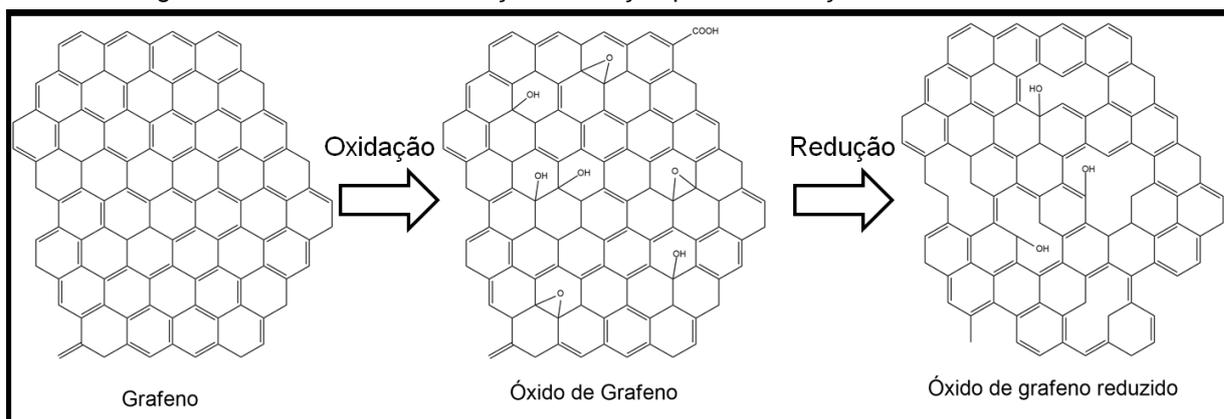
Geralmente o OGr, sob condições ambientes, exibe um comportamento semicondutor tipo-p. Logo, quando amônia, um composto de característica doadora de elétrons, entra em contato com uma camada de óxido de grafeno reduzido, ocorre uma interação entre NH_3 e o filme de grafeno, que causa a redução no número de portadores de carga e, por consequência, um aumento no valor de resistência do sensor (HU et al., 2014).

Figura 3 – Grupos característicos presente na cadeia do grafeno após o processo de oxidação



Fonte: autoria própria (2019).

Figura 4 – Processos de oxidação e redução para a obtenção do OGr



Fonte: Autoria própria (2019).

2.3 BANDAS DE ENERGIA

A teoria de bandas é utilizada para explicar os mecanismos de condução em sólidos. Ela é baseada na formação de bandas de energia em materiais a partir de orbitais de energia de átomos únicos.

Estas bandas se formam com base no efeito gerado através da vizinhança dos núcleos atômicos em uma rede cristalina tridimensional nos níveis de energia eletrônico e, quando há a formação destas, pode-se criar uma passagem de elétrons facilitada de um estado quântico para o outro, caso ocorra uma sobreposição entre as bandas ou seja fornecida uma energia suficiente para que o elétron possa migrar de uma banda para a outra (SZE; NG, 2006).

Considerando que a energia E de um fóton é proporcional à frequência da luz, segundo a relação de Planck-Einstein, representada pela equação (2.1):

$$E = h\nu \quad (2.1)$$

onde h é a constante de Planck, que equivale à $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, e c é a velocidade da luz no vácuo, com valor aproximado de $299,792 \cdot 10^6 \text{ m/s}$.

E a relação de Einstein é descrita de acordo com a equação (2.2):

$$E = mc^2 \quad (2.2)$$

Substituindo (2.1) em (2.2):

$$mc = \frac{h\nu}{c} \quad (2.3)$$

Para uma onda de frequência ν e comprimento de onda λ , a velocidade c é dada pelo produto do número de ciclos que passam um dado ponto em um segundo pelo comprimento de cada ciclo:

$$\lambda\nu = c \quad (2.4)$$

Substituindo a equação (2.3) em (2.4), tem-se:

$$mc = \frac{h}{\lambda} \quad (2.5)$$

A equação (2.5) relaciona massa, na qual é uma propriedade pertencente a partículas, e o comprimento λ , uma propriedade característica de ondas. Esta relação aplica-se a um quantum de energia eletromagnética, o fóton. A parcela a esquerda de (2.5), o produto entre massa e a velocidade de um fóton é o seu momento p :

$$p = mc \quad (2.6)$$

Logo,

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (2.7)$$

A equação (2.7) é conhecida como a hipótese de De Broglie ou, então, como o conceito de dualidade da onda-partícula. Este conceito pode se estender aos elétrons, que podem ser interpretados como uma entidade a qual se associa tanto à massa como o comprimento de onda seguindo a eq. (2.8):

$$mv = \frac{h}{\lambda} \quad (2.8)$$

Bohr expandiu estas ideias a fim de explicar algumas das propriedades do átomo de hidrogênio. Um átomo deste elemento possui um núcleo com carga positiva, e^+ , de mesma grandeza, porém de sinal oposto com relação à carga de um elétron. Ao redor deste núcleo, este elétron se movimenta em qualquer órbita de um número infinito de órbitas, prevista pela mecânica quântica, porém sabe-se que apenas sete dessas camadas são conhecidas (BOHR, 1913).

Se este elétron é tratado como uma onda e se desloca numa orbita de raio r , então é esperado que r e λ se relacionem. Ou seja, um número inteiro n de comprimentos de onda deve existir. Caso contrário, a onda iria se cancelar e se dissipar após certo número de rotações.

Logo, um elétron só pode se deslocar em orbitais cujos raios obedeçam a relação proposta pela equação (2.9).

$$n\lambda = 2\pi r \quad (2.9)$$

Substituindo (2.8) em (2.9), tem-se:

$$\frac{nh}{mv} = 2\pi r \quad (2.10)$$

A força centrípeta no elétron é dada por $F_{cent} = \frac{mv^2}{2}$ e esta é igual à atração eletrostática $\frac{-e^2}{4\pi e_0 r^2}$ de acordo com a lei de Coulomb:

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi e_0 mr}} \quad (2.11)$$

Suponhamos agora que existam dois átomos com uma distância R entre seus núcleos. Quando a distância R entre os dois átomos de hidrogênio diminui, de modo que esta seja suficientemente pequena para que os dois átomos possam

interagir, é necessário considerar o *spin* de cada elétron para estudar o que ocorre com os níveis de energia destes elementos.

O *spin* de um elétron pode assumir apenas duas direções. E dois elétrons apenas podem ocupar o mesmo nível de energia se estes possuírem *spins* opostos e paralelos.

Quando aproximados os dois átomos, se estes possuírem *spins* opostos, os dois elétrons podem existir na mesma orbita em torno de cada próton. Este ocorrido gera uma nuvem de carga negativa, mantendo os dois núcleos juntos. Esta força atrativa aproxima os dois átomos de modo a formar uma molécula e esta, se mantém unida através de uma ligação covalente. Nesta junção, probabilisticamente falando, os elétrons estão na maior parte do tempo, na região entre os dois núcleos (PAULI, 1940).

Por outro lado, caso dois átomos que possuem *spins* idênticos estão separados por uma distância R pequena o suficiente para permitir uma interação entre estes dois elementos, formando assim uma molécula, os elétrons destes elementos não podem ocupar os mesmos orbitais de energia, segundo o princípio de exclusão de Pauli, porém, estes podem assumir valores muito próximos uns dos outros, criando assim um orbital molecular (NUSSBAUM, 1967).

Agora, quando N átomos são posicionados próximos uns dos outros a fim de se formar um sólido molecular, estes orbitais continuam respeitando o princípio estabelecido por Pauli, formando, desta forma, N orbitais de valores muito próximos entre si, porém nunca idênticos.

Em um sólido, este número N de átomos é tão grande que a distância entre os N orbitais moleculares é desprezível e, nesta situação, estas divisões acabam se tornando uma única unidade, denominada banda eletrônica.

O nível de Fermi é, hipoteticamente falando, o nível de energia dos elétrons de um sólido onde metade dos estados quânticos estão ocupados. Em um material de caráter isolante, este nível se encontra na camada de valência, enquanto para um material de natureza condutora, este nível está situado na banda de condução e, por fim, para um material semiconductor, este nível está entre os níveis de banda de condução e banda valência (SCHRODER, 2006).

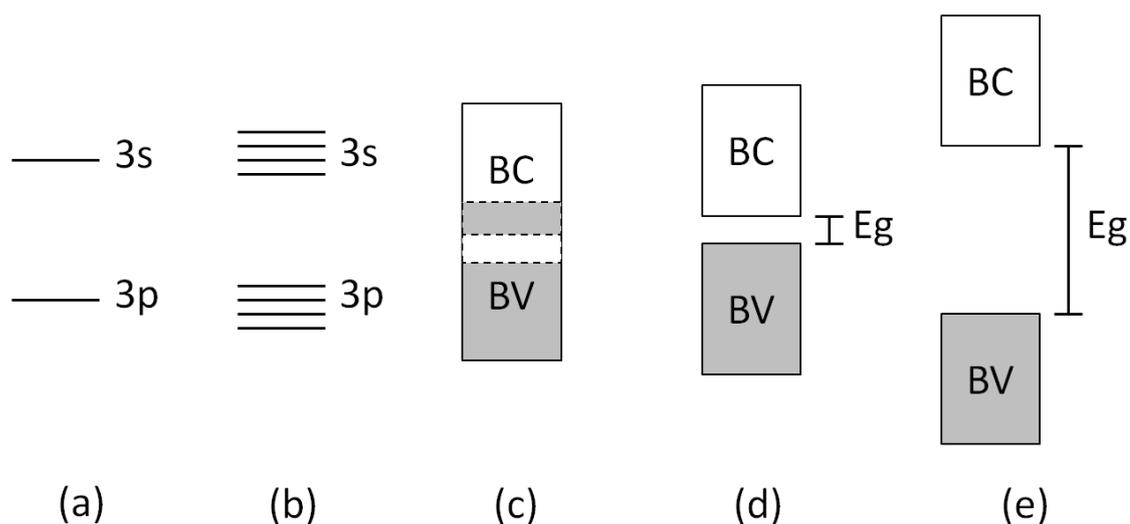
No instante em que estas bandas são formadas, a passagem dos portadores de carga pode ser facilitada caso ocorra a sobreposição das BC e BV, o que caracteriza um material de caráter metálico. Ao contrário, caso não haja a

sobreposição destas bandas de energia, um *gap* de energia E_g surge, em uma região conhecida como banda de energia proibida (ATKINS; DE PAULA; KEELER, 2018).

Condutores possuem um baixo valor de resistência e uma banda de condução parcialmente preenchida, como no caso do cobre, ou uma sobreposição entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV), Figura 5 (c). Esta sobreposição indica que não existe um *band gap* de energia entre BC e BV, o que resulta em uma circulação dos portadores de carga presentes no último nível de energia parcialmente preenchido do material para a banda de condução livremente, quando aplicado um pequeno campo elétrico (SZE; NG, 2006).

Materiais isolantes, ao contrário dos condutores, possuem altos valores de E_g e os elétrons presentes na banda de valência estão fortemente ligados com os átomos vizinhos, Figura 5 (e). Estas ligações possuem extrema dificuldade de se quebrarem, o que resulta em nenhum elétron livre para participar do processo de condução (SZE; NG, 2006). Desta forma, os materiais de caráter isolante, apesar de possuírem vacâncias na banda de condução, poucos portadores de carga estão aptos a realizar a transição da BV para a BC, o que resulta em uma mínima condução elétrica.

Figura 5 – Formação das bandas de energia e de materiais isolantes à condutores



Fonte: autoria própria (2019).

Entre estes dois extremos, há os materiais semicondutores. Este tipo de material possui, de forma similar aos materiais isolantes, um nível de energia proibido entre a BC e a BV, porém, com uma distância entre estes estados menor, Figura 5 (d). Logo, quando aplicado um campo elétrico, \vec{E} , os portadores de carga ganham energia cinética, quando excitados com uma energia suficiente para “vencer” esta barreira de energia, podendo preencher os diversos estados vagos na banda de condução do material.

2.4 SENSORES SEMICONDUTORES

Sensores baseados em semicondutores são dispositivos eletrônicos elaborados para monitorar partículas de um determinado elemento alvo em um meio. O seu princípio de operação se baseia na conversão direta do valor de moléculas adsorvidas pela superfície sensível ao analito em um sinal elétrico. Este sinal corresponde à quantidade de moléculas adsorvidas ou então à um elemento depositado na superfície do material resultante de uma reação heterogênea entre o analito e o semicondutor (KRUPRIYANOV, 1996).

Estes dispositivos podem ser de baixo custo, uma vez que o processo de polimerização do monômero pode ser simples, sua manufatura pode ser feita em atmosfera ambiente, sem exigência de equipamentos avançados. Além disso, possuem dimensões relativamente pequenas, variando entre alguns micrômetros até poucos centímetros. Tais dispositivos exibem alta sensibilidade e confiabilidade, uma vez que seu funcionamento gira em torno de reações específicas entre o polímero e o analito (MADOU; MORRISON, 1989).

Alguns pontos são importantes para a escolha do melhor material para atuar como camada sensível ao elemento alvo como, por exemplo, se este forma, ou não, um composto químico estável com as partículas adsorvidas a serem monitoradas. Além disto, é necessário que estes sensores tenham alta seletividade a um gás específico enquanto mantém-se uma alta estabilidade de sinal ao longo de um grande período de tempo. A necessidade de uma alta seletividade provém do fato de que boa parte dos sensores com base em semicondutores inorgânicos podem apontar mudanças idênticas em seu sinal elétrico para dois elementos diferentes

caso estes tenham uma mesma concentração adsorvida pela superfície (KRUPRIYANOV, 1996).

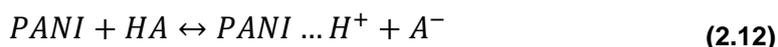
Na prática, estes dispositivos muitas vezes necessitam apenas monitorar a evolução de um processo através do monitoramento contínuo de concentrações baixas de apenas um componente, como rastros de oxigênio em gases nobres, hidrogênio ou nitrogênio ou então, em várias substâncias orgânicas gasosas ou líquidas. Eles podem ser aplicados em diversos nichos, desde problemas fundamentais de física ou química até problemas de engenharia (KRUPRIYANOV, 1996).

2.5 PANI COMO CAMADA SENSÍVEL PARA O SENSORIAMENTO DE NH₃

Uma das características mais marcantes e atrativas da polianilina é o seu comportamento reversível de dopagem através de interações com substâncias de caráter ácido ou básico, também conhecido como processo de protonação, quando se utiliza ácidos, ou desprotonação, quando o elemento auxiliar é uma base. Devido a esta propriedade a PANI é uma forte candidata a camada sensível para sensores de gás.

Na literatura, há relatos nos últimos anos de nanoestruturas como nanofibras (VIRJI et al., 2004), nanofios (TUAN et al., 2012), partículas (CROWLEY et al., 2008) e nanocompósitos (B. KONDAWAR et al., 2012) de polianilina que vem recebendo grande atenção graças à sua característica de sensoriamento superior aos óxidos amplamente utilizados na atualidade (TIMMER; OLTHUIS; BERG, 2005).

Quando este polímero entra em contato com um elemento de pH baixo, o ácido utilizado tende a se ionizar na solução tornando prótons H⁺ e radicais A⁻, seguindo a equação (2.12).



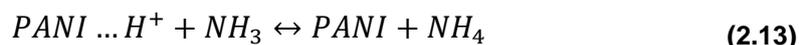
onde *PANI* representa o polímero em seu estado inicial, desdopado, e *PANI...H⁺* o estado dopado do mesmo após a adição do próton H⁺ à cadeia.

Como resultado desta reação, as moléculas neutras da PANI ganham prótons, formando ligações químicas energeticamente favoráveis N⁺ – H gerando,

desta forma, centros localizados positivamente carregados nos átomos de nitrogênio do grupo amino da cadeia polimérica. Elétrons de valência podem, agora, migrar de um centro ao outro, dando início a uma condução eletrônica tipo p (KUKLA; SHIRSHOV; PILETSKY, 1996).

Em particular, polianilina é um excelente material para o sensoriamento de amônia, pois o NH_3 básico deprotona o grupo amino da cadeia do polímero quando este se encontra em sua forma de sal esmeraldina convertendo, desta maneira, para sua forma de base esmeraldina resultando em uma drástica mudança em sua condutividade elétrica.

Esta reação pode ser classificada como um processo de adsorção química reversível a qual obedece a equação (2.13).



para altas concentrações de amônia, uma mudança de cor (verde para azul) pode ocorrer, indicando a mudança de seu estado sal (ES) para base (EB).

Em 1996, Kukla e colaboradores investigaram o comportamento de filmes de polianilina, dopados com HClO_4 e dispersos em DMF¹, como camada sensível à NH_3 . Eles demonstraram que a resistência em equilíbrio, R , da PANI varia de acordo com a concentração de amônia, N , de acordo com a equação (2.14).

$$R = R_0 e^{(\alpha N)^\gamma} \quad (2.14)$$

onde R_0 é o valor inicial da resistência do sensor (*i.e.* valor quando o dispositivo não está em contato com o analito), α é o coeficiente dimensional onde, para aferições de concentração N em partes por milhão, este é equivalente à $5,65 \times 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$ e $\gamma = \frac{1}{2}$ (KUKLA; SHIRSHOV; PILETSKY, 1996).

O fato de que gama equivale a meio indica um sistema de caráter bidimensional da transferência de carga dos filmes de PANI, enquanto a resistência

¹ DMF, ou dimetilformamida, é um composto orgânico com fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ amplamente utilizado como solvente.

R do dispositivo depende da concentração de amônia, N (KUKLA; SHIRSHOV; PILETSKY, 1996).

Os parâmetros da cinética do sensor são afetados pela difusão das moléculas de NH_3 na camada do polímero, logo a espessura do filme tem uma forte influência no desempenho do sensor. Uma espessura em ordens de nanômetros ou alguns micrômetros é desejada, porém, para filmes muito finos é preciso se atentar ao fato de que eles podem não ser uniformes na região de fronteira entre o eletrodo e o substrato devido a irregularidades e descontinuidades no filme (KUKLA; SHIRSHOV; PILETSKY, 1996).

De uma forma empírica, pode-se descrever a resistência dos filmes, em um ambiente contendo amônia, como sendo uma dependência do tempo em que os dispositivos ficam expostos ao ambiente contendo o analito, com uma concentração N , seguindo a equação (2.15).

$$R = R_0 + [R(N) - R_0] \cdot \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{t_0}\right)} \right] \quad (2.15)$$

onde R_0 é o valor de resistência nominal do dispositivo, $R(N)$ é o valor estacionário de resistência da camada de PANI quando exposto a uma concentração N do analito e t_0 é a constante de tempo do aumento de resistência.

Já para a queda da resistência $R(N)$ do filme, que ocorre durante a fase de regeneração no ar (sem a presença do analito em questão), ocorre de forma lenta, obedecendo a uma escala logarítmica representada pela equação (2.16).

$$R = R_0 + [R(N) - R_0] \cdot \left\{ 1 - \frac{\left[\ln \left(1 + \frac{t}{t_0} \right) \right]}{\left[\ln \left(2 + \frac{t}{t_0} \right) \right]} \right\} \quad (2.16)$$

onde, neste caso, t_0 assume dois valores que diferem para os dois estágios de relaxação da resistência. O primeiro estágio ocorre logo no início da exposição a um ambiente livre do analito e de maneira rápida, onde há uma redução maior que 50% do valor de $R(N)$. A segunda etapa acontece em um período de tempo maior, em comparação com a primeira, nessa etapa há uma variação menor na redução da resistência (KUKLA; SHIRSHOV; PILETSKY, 1996).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

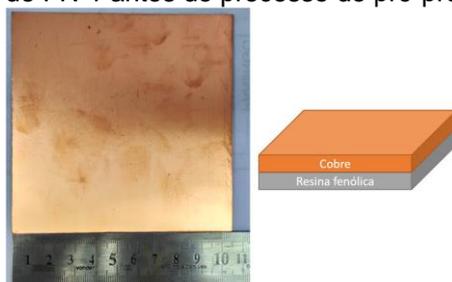
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Neste trabalho, os substratos utilizados para a confecção dos sensores são de FR-1, que é composto por uma fina camada de aproximadamente 35 μm de cobre sobre uma resina fenólica não-condutiva, Figura 6. Estas placas possuem dimensões de 100 mm x 100 mm e em média 0,5 $\text{m}\Omega/\square$.

O polímero base deste trabalho, a polianilina, foi adquirido em forma de pó e em estado de sal esmeraldina da Sigma-Aldrich®. Ele possui massa molecular (Mw) >15.000, partículas com tamanhos entre 3-100 μm e condutividade variando entre 2-4 S/cm.

Óxido de grafeno reduzido (OGr) foi confeccionado no laboratório multiusuário de materiais, pelo Professor Dr. Jeferson Ferreira de Deus, do Departamento da Física - DAFIS da UTFPR-CT, através do método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Esta técnica consiste em misturar o grafite em pó com nitrato de sódio (NaNO_3), mantendo uma proporção 2:1, sob agitação em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com o recipiente desta mistura refrigerado à 0° C em banho de gelo. Enquanto ocorre o processo de agitação, é adicionado permanganato de potássio (KMnO_4) à suspensão. Em seguida, o banho de gelo é retirado, e a mistura tem sua temperatura elevada, com o auxílio de uma chapa aquecida, para 35° C por meia hora. Após esse processo, água deionizada é adicionada ao recipiente, dando início a reação de oxidação que dura por volta de 15 minutos. No final desse processo é necessário fazer a filtração do material resultante para logo em seguida realizar a redução através do tratamento térmico do material obtido.

Figura 6 – Substratos de FR-1 antes do processo de pré-processamento das amostras.



Fonte: autoria própria (2018).

Os compostos químicos como Hidróxido de Amônia (NH_4OH), N-metil-2-pirrolidona (NMP), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) e álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) são todos de nível PA² com alto grau de pureza (>99%).

3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

Antes de elaborar os dispositivos, são necessários alguns cuidados para reduzir os riscos de contaminação das amostras. Em se tratando de dispositivos mono/multicamada, a limpeza do ponto de vista microscópico é fundamental para o funcionamento destes. Desta forma, serão abordados, nesta seção, alguns processos realizados para minimizar os processos de contaminação.

3.2.1 Limpeza dos substratos

Inicialmente, os substratos de FR-1 são polidos com o auxílio de uma esponja de aço e detergente para retirar a camada de cobre oxidado e possíveis óleos na superfície do material.

Em seguida, as placas são submetidas a um banho ultrassônico. Para esta etapa, é utilizado o banho ultrassônico YX-3060 da marca Ya-Xun[®], onde o seu princípio de funcionamento se resume em um transdutor acoplado no fundo do recipiente, com água deionizada, que recebe um sinal elétrico e vibra de acordo com a frequência deste sinal. A vibração do transdutor é passada para a cunha que, por sua vez, a transfere para o líquido que preenche o volume do recipiente, causando cavitações na superfície dos substratos.

As amostras são submetidas a um banho ultrassônico, de 50 W de potência, em um béquer, contendo acetona, por 30 minutos para a remoção de sujeira e gordura. Logo após, elas são levadas novamente à sonicação, por outros 30 minutos, porém, desta vez, em isopropanol, para a remoção de resíduos que possam ter ficado anexados à faceta do material. Por fim, as amostras são

² PA (Para Análise) é uma sigla comumente utilizada para descrever reagentes químicos de elevado grau de pureza e confiabilidade.

colocadas em um último ciclo, com a mesma duração dos processos anteriores, imersas em água deionizada.

3.2.2 Fabricação dos eletrodos

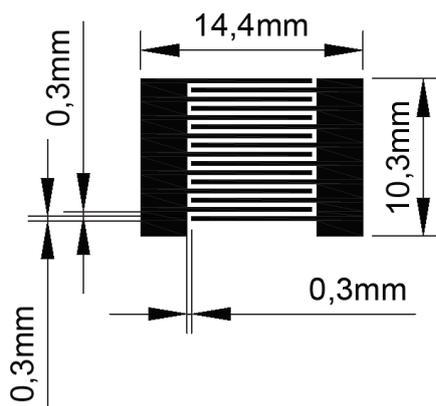
Para esta pesquisa, o padrão de eletrodo adotado foi do tipo interdigitado, comumente encontrado na literatura (EHRET et al., 1997; EISING, 2014; VAN GERWEN et al., 1998).

Utilizando o *software* AutoCAD® 2019, foi confeccionado o desenho da geometria utilizada nesse trabalho. O dispositivo possui 8 pares de indentações e dimensões de 14,4 mm x 10,3 mm, conforme pode ser observado na Figura 7.

3.2.2.1 Método de transferência térmica

Com o padrão elaborado na seção 3.2.2 em mãos, este é impresso em papel *glossy*³ com o auxílio de uma impressora à laser Samsung® modelo SCX-3405.

Figura 7 – Geometria de eletrodo adotado para este trabalho. Essa possui *espaçamento* entre as indentações de 0,3 mm e uma área efetiva de 4,095 mm².



Fonte: Autoria própria (2018).

³ Tipo de papel fotográfico revestido de alta gramatura (185g/mm²), com brilho superficial e baixa absorção de tinta.

Após a impressão, o desenho obtido é transferido para o substrato por meio de um processo de transferência térmica com o auxílio de uma chapa de metal aquecida à 200° C. Com a placa de FR-1 limpa, segundo os procedimentos da seção 3.2.1, deve-se alinhar esta com o papel *glossy* contendo o padrão elaborado e, em seguida é criada uma pressão uniforme sobre esta área com o auxílio da chapa de metal. Após um minuto, esta chapa é retirada sobre a placa e o padrão está gravado no substrato. Para retirar possíveis vestígios de papel do substrato de FR-1, água deionizada é utilizada para uma rápida lavagem. Uma visão geral deste processo está representada pela Figura 8.

Na sequência, a placa de FR-1 é levada para um processo de fresagem química para retirar a camada de cobre que não está gravada com a tinta. Em uma solução, com proporção de 1:1, de cloreto de Fe (III) (FeCl_3) e água deionizada o substrato é imerso por 15 minutos para que o revestimento de Cu, que não está protegido, seja retirado da superfície do composto fenólico. Esta solução tem um tom castanho, possui um pH ácido e é altamente corrosiva de metais.

Por fim, a placa é limpa com o auxílio de algodão e acetona para retirar a camada de tãner em sua superfície e, logo em seguida, os eletrodos são cortados com o auxílio de uma lâmina de metal.

3.2.2.2 Método de fotolitografia

Outra técnica possível para a criação dos eletrodos interdigitados é através do processo de fotolitografia. Para realizar este processo, o padrão elaborado na seção 3.2.2 tem sua matriz de cores invertida e é impresso em papel transparência, criando assim, uma fotomáscara.

Este processo envolve a utilização de um filme fotossensível que será depositado sobre o composto fenólico. Para isto, é criada uma mistura que envolve uma proporção de 1:10 de sensibilizador dicromato de amônio e de emulsão fotográfica, respectivamente. Após a combinação destes dois elementos, é necessário esperar 4 horas para que o catalizador reaja e, então, a solução resultante possa ser utilizada.

Com a mistura fotossensível descansada, a placa de fenolite é posicionada em um equipamento de deposição de filmes finos por rotação (*spin-coater*) e, logo

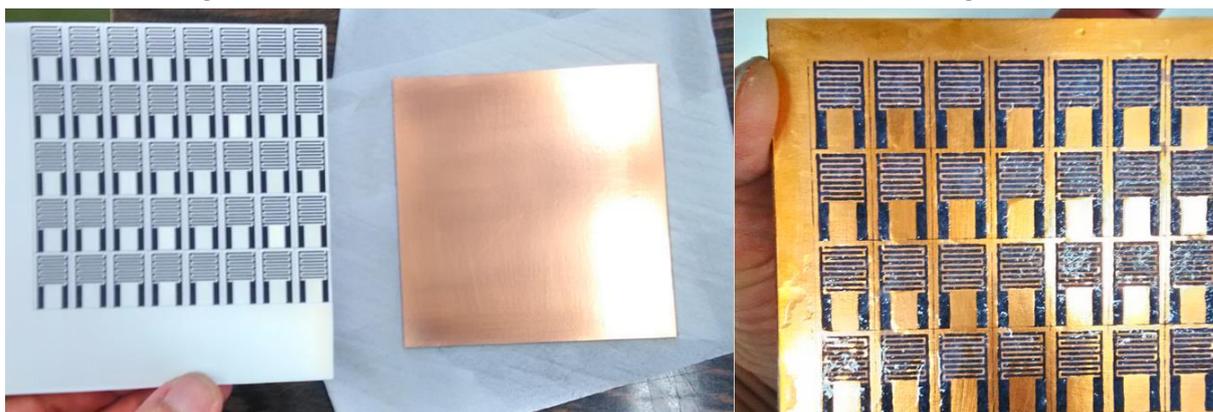
em seguida, é depositada, com o auxílio de uma espátula, a emulsão no centro geométrico do substrato. Em seguida, o *spin-coater* é ajustado para uma velocidade angular de aproximadamente 5.000 rpm por 30 segundos, permitindo, desta forma, a formação de um filme fino e homogêneo, denominado fotorresiste. Após deposição, o substrato é levado para um tratamento térmico à 100° C por uma janela de tempo que varia entre 5 a 10 minutos, dependendo da espessura do filme depositado, com o auxílio de um soprador térmico.

Então, a fotomáscara é alinhada sobre a superfície com o fotorresiste e é exposta à luz UV por 15 minutos. Ao fim deste processo, é retirada a máscara, e a placa de FR-1 é levada à uma solução de 1 litro de água deionizada com 40 gramas de carbonato de sódio (Na_2CO_3) para que ocorra a revelação do filme, ou seja, a área na qual não foi exposta à radiação ultravioleta é retirada da superfície, enquanto a área que teve contato com as ondas se mantém fixa.

Por fim, a placa é submetida ao processo de fresagem química em uma solução de proporção 1:1 FeCl_3 e água deionizada para remover a camada de cobre que não foi revestido com o fotorresiste.

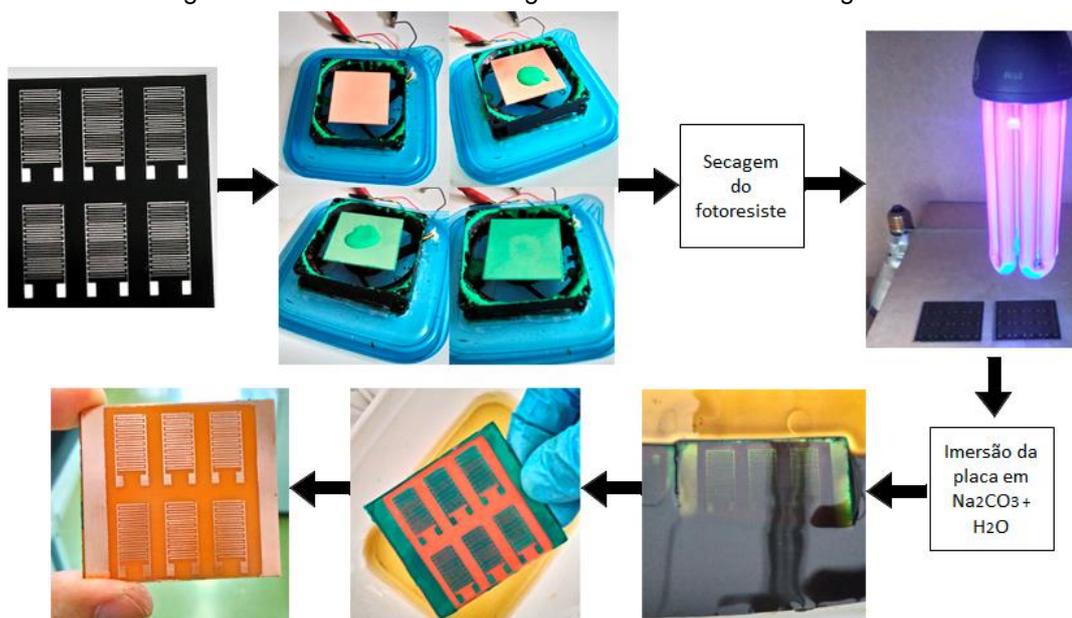
Um diagrama ilustrando todos os processos deste método está representado pela Figura 9.

Figura 8 – Processo de transferência térmica dos eletrodos interdigitados



Fonte: autoria própria (2018).

Figura 9 – Processo de fotolitografia dos eletrodos interdigitados



Fonte: autoria própria (2018).

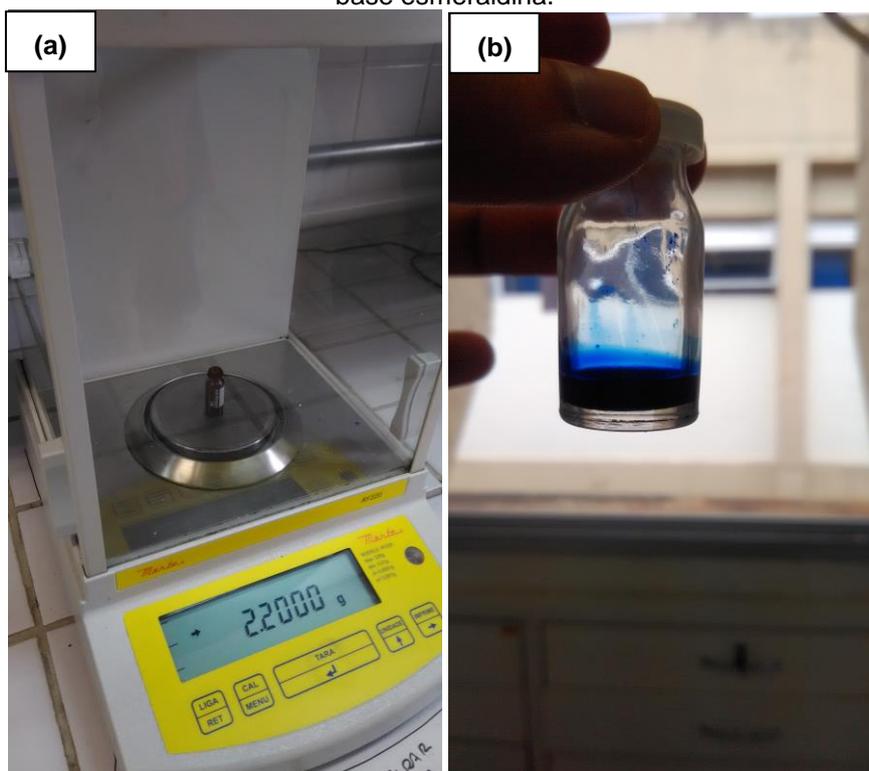
3.2.3 Preparo das soluções

Fazendo uso de uma balança analítica, Figura 10 (a), o frasco é posicionado no centro geométrico do prato do dispositivo e após alguns segundos esperando a estabilização da leitura no *display*, a função tara é acionada para utilizar o peso do frasco como referência. A quantidade desejada de PANI é retirada do recipiente em que está estocada com o auxílio de uma micro-colher de arame de aço inoxidável. A massa de polianilina varia de acordo com o volume total de solução desejado, neste trabalho se optou por uma relação soluto/solvente de 2:100. Um estudo detalhado explicando esta escolha encontra-se no próximo capítulo.

Após a pesagem, é adicionado o volume de NMP para dispersar o polímero e criar uma solução não homogênea, uma vez que em seu estado de sal esmeraldino, a PANI não apresenta uma boa solubilidade em grande parte dos solventes usuais. Com isto em mente, é adicionado ao *vial* 20 μ L de hidróxido de amônia para cada 1 mL de solução para retirar os agentes dopantes das partículas de polianilina, trazendo, então, o polímero para seu estado de base esmeraldina. Com este procedimento, obtém-se uma solução com melhor dispersão, em relação à mistura com PANI dopada, de tom azulado, Figura 10 (b).

Para soluções de PANI com OGr, ambos os elementos são fracionados em recipientes individuais, utilizando a balança analítica, Figura 10. Nesta mistura, manteve-se a relação de 2:100 para a PANI e foi adotado uma proporção de 0,5:100 de óxido de grafeno reduzido. Após a pesagem, o óxido é introduzido ao frasco com polianilina e em seguida é adicionado o NMP para criar a dispersão de ambos. Por fim, é introduzido à mistura 10 μL de hidróxido de amônia por mL. É fundamental adicionar este apenas após a mistura dos dois elementos, pois o OGr, devido a seu processo de síntese utilizar um ácido protônico⁴, pode conter vestígios de elementos indesejados em sua superfície. Por fim, o resultante é levado a um banho de ultrassom por 2 horas para que ocorra a quebra das folhas de OGr e a dispersão do mesmo pela solução.

Figura 10 – (a) Balança analítica da marca Marte modelo AY220 com precisão de 0,0001g utilizada neste trabalho e (b) Típica solução de polianilina com concentração de 20 mg/mL em seu estado de base esmeraldina.



Fonte: autoria própria (2018).

⁴ Ácidos protônicos são espécies químicas como HCl e H₂SO₄ capazes de doar um próton.

3.2.4 Deposição dos filmes

Para a deposição da PANI, foi elaborado uma sequência experimental para obter-se filmes finos e uniformes, mantendo algumas características morfológicas desejadas.

Após o processo de fabricação dos eletrodos de cobre, os substratos foram submetidos novamente ao processo de limpeza para se assegurar que a superfície está totalmente limpa e não contém vestígios provenientes dos procedimentos anteriores.

Em seguida, os eletrodos são alocados no prato do dispositivo de *spin-coating*, um por vez, posicionando a área efetiva dos substratos no centro. Os contatos elétricos são protegidos com fita adesiva mágica⁵ para que não seja depositado PANI sobre estes.

Com o auxílio de uma micropipeta de volume variável (10-100 μL) de canal único da TOPSCIEN[®], série S, foi depositada, via *drop-cast*, 30 μL da solução confeccionada, de acordo com seção 3.2.3, sobre a área efetiva do dispositivo.

A metodologia de *drop-casting* é uma técnica simples que não necessita de muita tecnologia. Ela consiste em depositar sobre o substrato uma quantidade de solução em uma área plana e horizontal para logo em seguida, realizar o tratamento térmico do filme. Com ela, é possível criar filmes de boa qualidade e espessos, porém, esta técnica sofre de falta de controle de espessura e, dependendo do solvente utilizado, a dispersão do polímero pode se aglomerar nas bordas do substrato.

Com estas adversidades em mente, foi aplicada uma velocidade angular ω sobre o prato para que se criasse uma camada uniforme do polímero sobre os eletrodos à uma velocidade angular média de 1500 rpm.

A técnica de *spin-coating* é uma das mais importantes e utilizadas no preparo de filmes finos, principalmente na construção de células solares orgânicas e em microeletrônica, por exemplo, na criação de fotorresistes. Ela permite uma alta

⁵ Fita adesiva mágica é uma marca registrada pela empresa 3M[®] muito útil neste processo, pois não resseca sob altas temperaturas e não deixa vestígios de substâncias adesivas após retirada.

reprodutibilidade dos filmes formados e homogeneidade da camada em grandes áreas (KREBS, 2009).

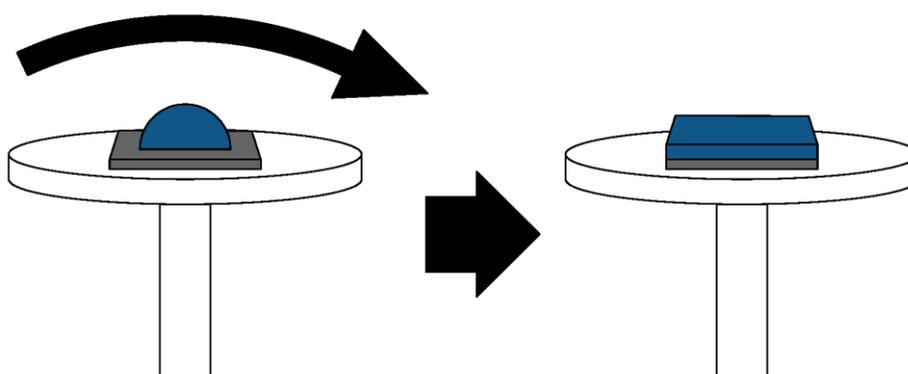
O processo de *spin-coating* se resume, basicamente, em duas etapas: na primeira, a solução excedente é expelida da placa de FR-1 devido à força centrípeta exercida sobre o eixo do motor; na segunda etapa, após se obter uma velocidade angular constante, parte do solvente evapora. A Figura 11 ilustra, de maneira resumida, este processo.

A morfologia, espessura e topologia do filme obtido podem variar de acordo com diversas propriedades como, por exemplo, a velocidade rotacional, viscosidade da solução, volatilidade do dispersante, massa molar e peso do soluto. A equação (3.1) representa uma relação empírica deste método (KREBS, 2009), onde a espessura do filme d depende da velocidade angular ω e das constantes k e α relacionadas às propriedades físicas do solvente, soluto e substrato (NORRMAN; GHANBARI-SIAHKALI; LARSEN, 2005).

$$d = k\omega^\alpha \quad (3.1)$$

Como consta na literatura, há uma quantidade de solvente residual nos filmes de PANI (RODRIGUES, 2004). Para reduzir esta quantidade, os substratos são levados a um *hot plate* em aproximadamente 80° C durante duas horas.

Figura 11 – Representação simplificada do processo de *spin-coating*.
Velocidade Angular



Fonte: autoria própria (2019).

3.2.5 Dopagem dos filmes

Para dopar o polímero, foi utilizado HCl como ácido protônico, onde após a deposição do filme e seu tratamento térmico, as amostras foram imersas em uma solução de HCl 1 mol/L por trinta segundos para que ocorresse a transferência dos prótons H^+ para a cadeia do polímero, onde eles se ligam nos nitrogênios iminos da polianilina. A Figura 12 ilustra este processo de imersão.

Figura 12 – Processo de dopagem do polímero. Nesta etapa ocorre a transição da polianilina de seu estado isolante para sua forma de sal esmeraldina



Fonte: autoria própria (2018)

3.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

3.3.1 Espectroscopia de impedância

Esta técnica de caracterização é utilizada para mensurar a impedância, Z , de um sistema em função da variação da frequência de um sinal alternado com baixa amplitude, geralmente entre 5 a 20 mV. Seu conceito é fundamentado na ideia de que um sistema possui diversas interfaces e estas podem ser representadas como uma combinação de elementos passivos de um circuito elétrico.

A interpretação dos resultados obtidos com esta medida pode ser realizada de algumas formas. Uma delas é através da criação de um diagrama de Nyquist onde este é composto pelas componentes real, no eixo x, e imaginária, no eixo y, da impedância em função da variação da frequência. Outra maneira de representar os dados experimentais é através do diagrama de Bode, que representa os valores do módulo da impedância e o deslocamento de fase, ambos em escala logarítmica, em função da frequência, também em escala logarítmica.

Para esta pesquisa, os ensaios de espectroscopia de impedância foram realizados com o auxílio de um analisador de resposta de frequência Solartron® modelo 1260 conectado a uma interface dielétrica, do mesmo fabricante, modelo 1296. Foi aplicado um sinal alternado com amplitude de 10 mV para um janela de frequência variando entre 1 Hz à 10 MHz.

3.3.2 Resistência de folha

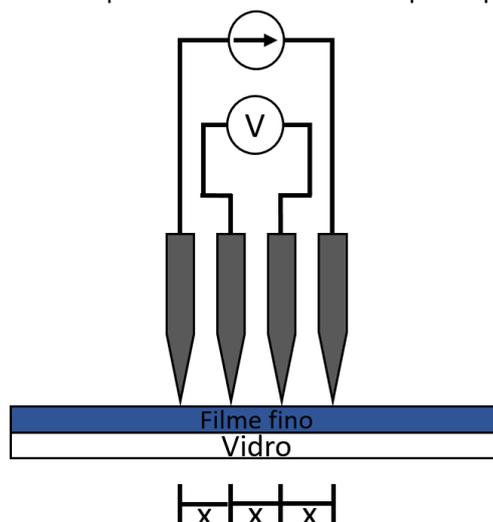
Uma das maneiras mais usuais de aferir a resistividade de um material semiconductor é por meio de um arranjo com quatro pontas colineares, conhecido como técnica de 4 pontas. Esta técnica se resume em alocar quatro pontas, espaçadas de maneira igual, em contato com o material a ser analisado (SCHRODER, 2006).

Neste arranjo, os contatos são posicionados no centro da amostra onde as pontas externas são utilizadas para fornecer uma corrente constante, enquanto as pontas internas são utilizadas para aferir a queda de tensão resultante, Figura 13.

Desta forma, a resistividade de folha do material, R_{sh} pode ser descrita de acordo com a equação (3.2):

$$R_{sh} = \frac{\pi V}{\ln 2 i} \quad (3.2)$$

Figura 13 – Diagrama esquemático do método de quatro pontas colineares.



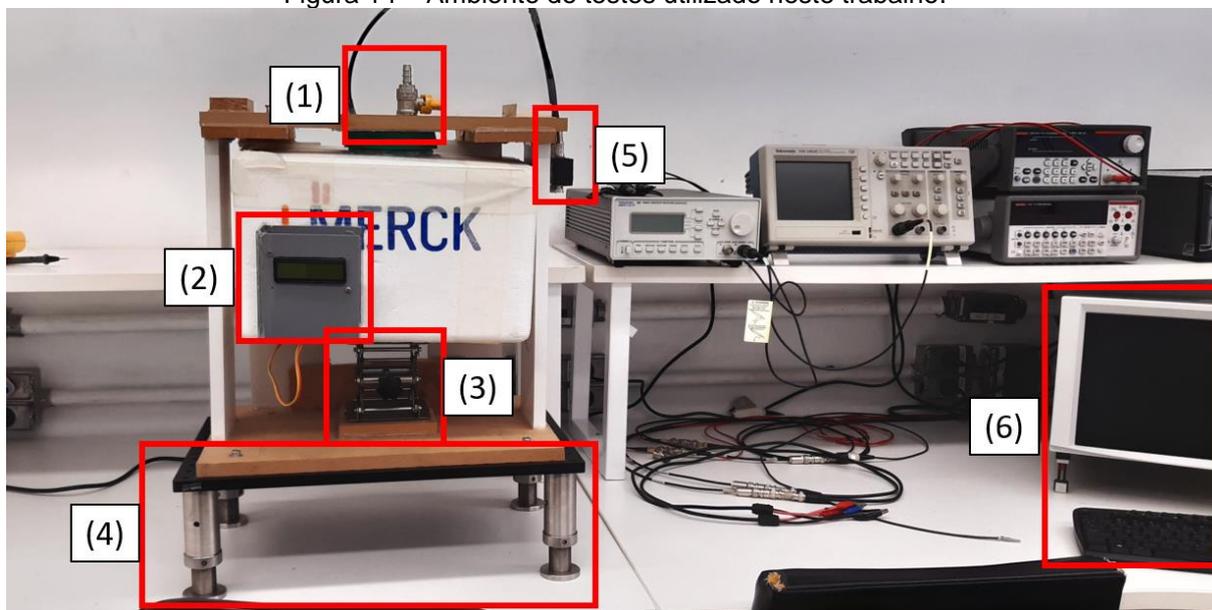
Fonte: Autoria própria (2019)

3.3.3 Testes dos dispositivos

Todos os testes com os sensores confeccionados foram elaborados em uma câmara de ambiente fechado, Figura 14. Neste sistema de testes, há uma válvula mecânica para inserir o volume do analito necessário para o ensaio, Figura 14 (1), com o auxílio de seringas de cromatografia de 0,5; 1 e 5 μL . Há, também, um sensor de temperatura e humidade para o monitoramento das condições do ambiente durante o teste, Figura 14 (2). Uma plataforma *jack*, Figura 14 (3), é utilizada para retirar ou selar a câmara de 2,5L de volume. Para evitar ruídos no sinal do dispositivo, uma plataforma antivibratória foi instalada na base do sistema, Figura 14 (4). O dispositivo tem seus terminais soldados, com o auxílio de uma liga de solda de 60% Sn e 40% Pb, nos contatos elétricos posicionados no encaixe superior da estrutura, Figura 14 (5). Estes conectores estão ligados as SMU's do caracterizador

de dispositivos semicondutores 4200-SCS, Figura 14 (6), responsável pela alimentação e medição dos sensores.

Figura 14 – Ambiente de testes utilizado neste trabalho.



Fonte: Autoria própria (2019)

A massa do analito em função da sua massa específica pode ser definida de acordo com a equação (3.3).

$$m = \rho \cdot V_{\text{analito}} \quad (3.3)$$

Onde V_{analito} é o volume do analito, em fase líquida, e ρ é a massa específica do analito.

Esta equação pode ser reorganizada para determinar a concentração de um determinado volume líquido inserido em um ambiente fechado, em partes por milhão, segundo (3.4).

$$[x]_{ppm} = \frac{V_{\text{analito}}}{V_{\text{câmara}}} 10^6 \quad (3.4)$$

onde $[x]_{ppm}$ corresponde a concentração do analito em partes por milhão.

Levando em consideração os efeitos da temperatura e pressão do ambiente sobre o analito, é necessário utilizar a equação dos gases ideais a fim de relacionar

o volume líquido com o volume do analito em sua fase gasosa. Logo, é necessário determinar a quantidade de substância, antigo número de mols, n . Este n do analito em fase líquida define a quantidade de material dentro do ambiente fechado e pode ser descrito de acordo com (3.5).

$$n = \frac{m}{M} \quad (3.5)$$

Onde M é a massa molar do analito.

Substituindo (3.3) em (3.5) tem-se:

$$n = \frac{\rho V_{analito}}{M} \quad (3.6)$$

Quando o sistema está em equilíbrio, todo material em fase líquida deve estar em sua forma gasosa e esta pode ser considerada como sendo um gás ideal. A equação dos gases ideais pode ser escrita de acordo com (3.7).

$$pV' = nRT \quad (3.7)$$

Onde p é a pressão atmosférica, V' o volume do analito em sua fase gasosa, R a constante universal dos gases ideais e T a temperatura absoluta em Kelvin.

Substituindo (3.6) em (3.7):

$$V_{analito} = V' = \frac{\rho VRT}{Mp} \quad (3.8)$$

E substituindo (3.8) em (3.4) tem-se:

$$\square_{ppm} = \frac{\rho VR(\theta + 273,15)}{MpV_{câmara}} \times 10^6 \quad (3.9)$$

onde θ é a temperatura em Celsius.

3.4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Para realizar a caracterização óptica dos materiais, medidas de espectroscopia de absorbância molecular na região do ultravioleta/visível foram realizadas.

Esta técnica de caracterização óptica é baseada na medida da transmitância (T) ou absorbância (A) de soluções ou filmes finos. De maneira sucinta, o espectro obtido durante este ensaio representa a intensidade de luz absorvida em relação a uma intensidade de radiação que incide sob a amostra com um determinado comprimento de onda e pode ser representado pela equação.

$$A = -\log(T) = \log \frac{P_0}{P} \quad (3.10)$$

Onde P_0 é a intensidade do feixe incidente na amostra e P é a intensidade do feixe emergente.

Um feixe paralelo de radiação monocromática com potência P_0 incide na amostra de maneira perpendicular. Após passar através da amostra de espessura conhecida, que contém n átomos, íons ou moléculas absorventes, sua potência decresce para P como resultado da absorção.

Neste trabalho, os espectros de absorbância na região do ultravioleta e visível foram obtidos com o auxílio do espectrofotômetro UV-Vis Kasuaki® IL-592, com uma varredura entre 190 à 800 nm.

3.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas mais versáteis dentre as diversas modalidades de microscopia eletrônica. É usualmente utilizado para os estudos de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras através da geração de imagens com alta profundidade de foco, ou seja, nesta técnica é possível obter diferentes relevos presentes na superfície da amostra em

análise simultaneamente em foco (CANEVAROLO, 2004).

Elétrons provindos de uma emissão termiônica, Schottky ou de campo de catodo, são acelerados por uma diferença de potencial entre este catodo e o anodo.

A coluna do microscópio consiste em uma fonte de elétrons, lentes eletromagnéticas e bobinas de varredura, todos os componentes sob vácuo.

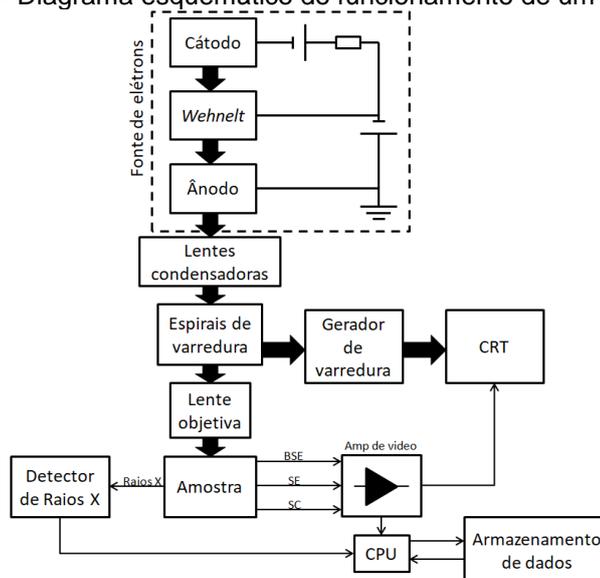
A fonte de elétrons, geralmente um filamento de tungstênio, ao se aplicar uma diferença de potencial produz cargas negativas que são aceleradas por um campo elétrico. As lentes eletromagnéticas, em conjunto com o diafragma são utilizados para reduzir o diâmetro do feixe e focalizá-lo sobre a superfície da amostra.

Ao atingir a amostra, o feixe de elétrons deve produzir uma corrente suficiente para formar uma imagem definida. As bobinas de varredura têm função de controlar a varredura sobre a superfície da amostra.

Esta irradiação da amostra gera, além da corrente na espécie, a emissão de elétrons secundários, elétrons retro espalhados e raios x. Com isto em mente, os MEV's estão equipados com detectores de elétrons secundários e retro espalhados para a obtenção de imagem enquanto os detectores de raios x são utilizados para a análise química da amostra (EDS ou EDX).

A Figura 15 representa, de forma simplificada, um desenho esquemático de todos os componentes que compõem um típico microscópio eletrônico de varredura.

Figura 15 – Diagrama esquemático do funcionamento de um MEV.



Fonte: adaptado de (CANEVAROLO, 2004).

3.5.2 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM) é amplamente utilizada no estudo de polímeros devido à sua capacidade de fornecer informações que não são possíveis de extrair de um MEV.

É uma técnica que não necessita de ambientes controlados, como o vácuo para a câmara de MEV. Ela é capaz de fornecer, através de uma medida direta, a altura de rugosidade além de imagens de resolução nanométrica.

O equipamento de microscopia de força atômica utilizado foi o modelo SPM 9500j da Shimadzu Corp.[®] capaz de obter diferentes tipos de imagens de acordo com a natureza das forças envolvidas no modo de operação como por repulsão coulômbica, no modo contato, força de Van der Waals, no modo não-contato e por força magnética.

Seu funcionamento se resume em um cantilever, composto por uma haste flexível onde em sua extremidade inferior há uma fonte com dimensões nanométricas. Para movimentar este conjunto, é utilizado um sistema piezoelétrico para realizar os movimentos nos três eixos, com precisão de 10^{-10} m. Durante esta varredura ao longo da amostra, um feixe de lasers incide sob o cantilever e é refletido para um sensor que fornece dados do posicionamento para os sistemas de realimentação e controle.

Enquanto o cantilever se movimenta, forças de atração ou repulsão podem atuar dependendo da origem destas como, por exemplo, a capilaridade ou a interação por forças de Van der Waals, ambos os fatores físicos, ou então a afinidade entre o cantilever e a amostra, um fator químico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 AVALIAÇÃO DA ARQUITETURA DOS ELETRODOS E MODOS DE CONFECÇÃO

Para identificar a melhor geometria dos eletrodos para o dispositivo, foram investigadas duas possíveis estruturas, os eletrodos interdigitados e a de placas paralelas para se estabelecer um circuito fechado entre o material sensível ao analito e os circuitos de alimentação e medição.

Em tese, duas faixas metálicas paralelas poderiam ser utilizadas para a confecção deste sensor, onde a área ativa deste seria equivalente ao produto da largura (L) e a altura (H) da área entre estes eletrodos. A resistência deste arranjo seria equivalente à:

$$R = \frac{\rho H}{Ld} \quad (4.1)$$

onde ρ corresponde à resistividade do material utilizado como camada sensível do dispositivo e d a espessura do filme.

Esses dispositivos, também conhecidos como resistores químicos (FRATODDI et al., 2015), requerem uma tensão DC aplicada em seus terminais para obter uma leitura do ambiente em valores de resistência ou corrente.

Outro fator importante a ser considerado durante o planejamento destes sensores é a área ativa dos dispositivos; é de extremo interesse áreas sensíveis grandes para se detectar menores quantidades do elemento em análise presente no ambiente.

Com isto em mente, com o aumento da área geométrica, a distância dos eletrodos aumenta e por consequência, a tensão necessária para o dispositivo operar para uma mesma densidade de corrente J , aumenta.

E, pensando em termos de eletrônica e custos, em geral, é de extremo interesse se ter dispositivos operando em faixas de baixas tensões com magnitudes de corrente em ordens que não exijam uma grande complexidade de instrumentação para as lerem.

Desta forma, uma das maneiras de se contornar esta situação é fazendo uso da arquitetura de eletrodos interdigitados.

Tomando como ponto de partida as mesmas dimensões gerais do modelo de eletrodo para este trabalho, citado em 3.2.2 e representado pela Figura 7, com $L = 8,4 \text{ mm}$ e $H = 9,3 \text{ mm}$ e, com os eletrodos de $0,3 \text{ mm}$ de espessura, porém no formato de duas placas paralelas, visando reduzir as distâncias entre as duas placas de $8,4 \text{ mm}$ para $0,3 \text{ mm}$ e aplicando o *layout* de eletrodos interdigitados, se teria um número de pares igual à:

$$n^{\circ} \text{ de indentações} = \frac{H}{d} = \frac{9,3 \text{ mm}}{0,6 \text{ mm}} = 15,5 \cong 8 \text{ pares} \quad (4.2)$$

onde $d = d_{gap} + 2 \frac{(\text{espessura do eletrodo})}{2} = 0,3 + 0,3 = 0,6 \text{ mm}$.

Tendo em mente que o campo elétrico para os eletrodos em paralelo é dado por:

$$E = \frac{V_n}{L} \quad (4.3)$$

E o campo para os eletrodos interdigitados como sendo:

$$E = \frac{V_{interdigitados}}{d_{gap}} \quad (4.4)$$

Igualando (3.3) e (3.4):

$$\frac{V_{interdigitados}}{V_n} = \frac{0,3 \text{ mm}}{8,4 \text{ mm}} = 3,5714 \cdot 10^{-2} \quad (4.5)$$

Ou seja, o eletrodo interdigitado necessita de uma tensão para operar 28 vezes menor, quando comparado à arquitetura de duas placas paralelas, para obter uma mesma densidade de corrente.

Outro fator crucial durante a confecção dos eletrodos é com relação a metodologia de gravação de seu padrão. Neste trabalho, foram estudados dois métodos comumente utilizados na confecção de placas de circuito impresso, a transferência térmica e a fotolitografia.

Enquanto a fotolitografia é uma técnica absoluta na indústria de microeletrônica devido à sua elevada precisão e resolução na confecção de placas de circuitos impressos (PCB's), a transferência térmica é um método mais rudimentar, com uma precisão e resolução inferior.

Nesta pesquisa, a resolução para ambas as técnicas estão atreladas à capacidade do *software* de desenho e a máquina de processamento utilizada para renderizar o padrão elaborado. Outro fator limitante para a geometria a ser utilizada é a impressora, onde dependendo de quantos pontos por polegadas ela é capaz de processar, o resultado pode ser distante do almejado.

Então, para ponderar qual metodologia é a mais adequada para a geometria desejada e qual a resolução máxima na qual a impressora é capaz de reproduzir, foram confeccionados eletrodos, com espessuras e *gap* de 500, 400, 300, 200 e 100 μm , por ambos os métodos, Figura 16. Foi levantado, em paralelo, alguns dados como o tempo total do processo, perdas e imperfeições na geometria.

Figura 16 – Eletrodos de 400, 200, 500 e 300 μm de espessura e *gap*, respectivamente, confeccionados via transferência térmica.



Fonte: autoria própria (2018).

Observou-se que, para resoluções iguais ou inferiores à 100 μm a impressora em questão se mostrou incapaz de reproduzir os padrões utilizados tanto para a transferência térmica, quanto para a fotomáscara. E, para impressões de 200 μm , o dispositivo apresentou algumas inconsistências na qualidade da imagem, o que ocasionou em uma grande taxa de perdas e baixa reprodutibilidade.

Para os padrões com valores iguais ou superiores a 300 μm , se obteve uma maior consistência no formato da matriz de eletrodos o que ocasionou uma maior taxa de aproveitamento e reprodutibilidade.

Com relação ao tempo total dos processos e, levando em consideração que ambas as técnicas foram submetidas ao mesmo procedimento de limpeza, a transferência térmica (Tabela 1) apresentou um tempo total muito inferior quando comparada com a fotolitografia, uma vez que esta, por ser um processo muito preciso e de alta resolução, tem um maior número de processos e uma complexidade muito mais elevada (Tabela 2).

Tabela 1: Estimativa do tempo total para a criação dos eletrodos via transferência térmica

Procedimento	Tempo (min)
Impressão da matriz de eletrodos	-
Transferência para o substrato de FR-1	5
Fresagem química	15
Total	20

Fonte: autoria própria, 2019.

Tabela 2: Estimativa do tempo total para a criação dos eletrodos via fotolitografia

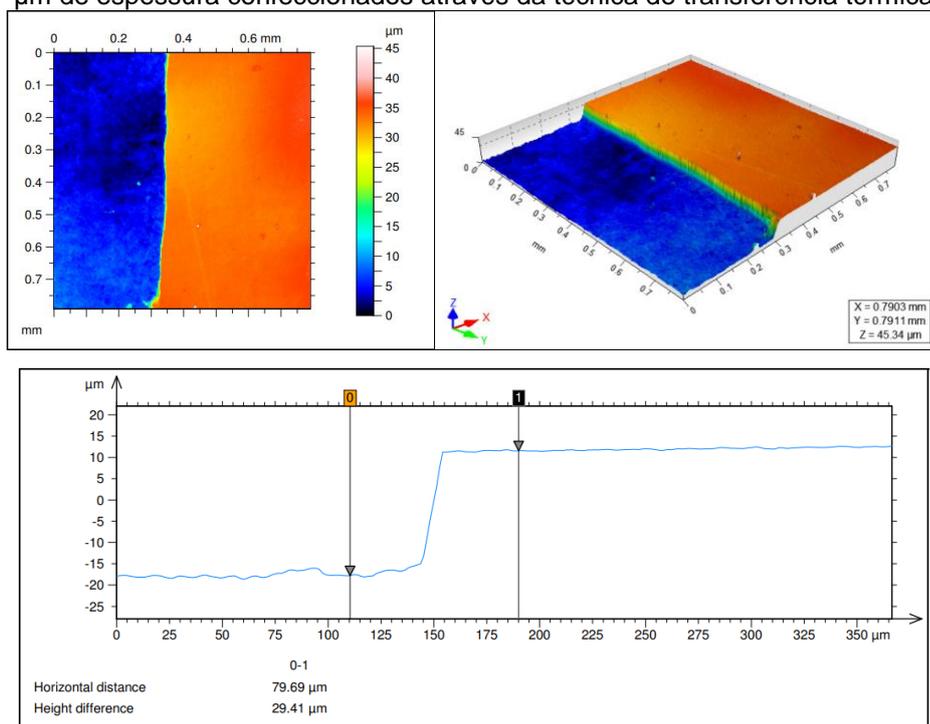
Procedimento	Tempo (min)
Impressão da fotomáscara	-
Preparo da emulsão	250
Criação da camada de fotoresiste	5
Tratamento térmico do fotoresiste	10
Exposição a ondas UV	15
Revelação do filme	5
Fresagem química	15
Total	300

Fonte: autoria própria, 2019.

Como o tempo da metodologia de transferência térmica é em torno de 15 vezes menor que o tempo investido na confecção dos eletrodos por meio da fotolitografia, e este primeiro método, para a geometria em questão, não gera uma taxa de perdas significativas, foi realizado a perfilometria das amostras provenientes dessa técnica para verificar a qualidade e precisão obtida.

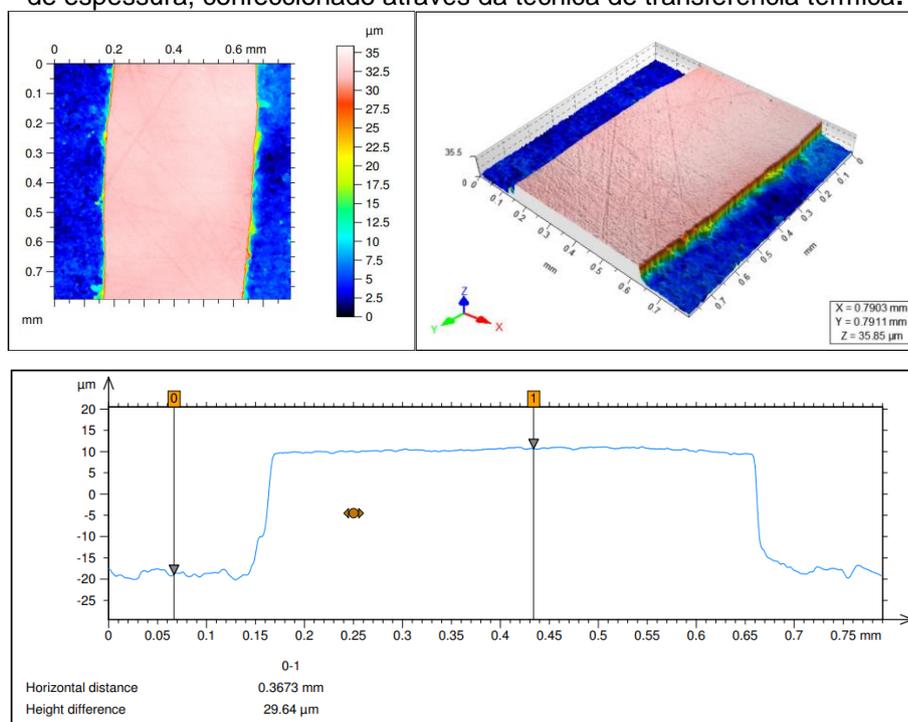
A Figura 17 e a Figura 18 representam dois eletrodos distintos obtidos através da transferência térmica, onde nota-se uma boa qualidade e uniformidade na camada de cobre que permaneceu fixa no substrato, com uma espessura de aproximadamente 30 μm tomando como referência a resina fenólica.

Figura 17 – Região de fronteira entre uma indentação e o *gap* dos eletrodos interdigitados com 500 μm de espessura confeccionados através da técnica de transferência térmica



Fonte: autoria própria (2018).

Figura 18 – Perfilometria referente a uma indentação de um eletrodo interdigitado com 500 μm de espessura, confeccionado através da técnica de transferência térmica.



Fonte: autoria própria (2018).

Com esta análise, é possível afirmar que, para este trabalho, a transferência térmica é uma técnica viável para a confecção dos eletrodos interdigitados em placas de FR-1 devido à baixa complexidade da arquitetura implementada, simplicidade da geometria em estudo e baixo custo aliado com um tempo de processo reduzido.

4.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES SOBRE OS SUBSTRATOS

Uma das etapas mais importantes durante a fabricação dos sensores é a etapa de preparo dos filmes, que irá influenciar diretamente suas características elétricas e de desempenho do dispositivo. Nesta, vários detalhes, como a temperatura de secagem dos filmes, irão influenciar na morfologia final das estruturas.

Para a polianilina, sua morfologia não depende apenas de sua síntese, que determina a pureza e linearidade da cadeia, mas outros fatores, como o processo de dopagem e a forma na qual o filme foi processado, influenciam nos resultados finais. (MAILHE-RANDOLPH; DESILVESTRO, 1989; MATTOSO, 1996).

Para sensores de gases, é de interesse filmes que, além de possuírem alta afinidade com o analito, tenham uma morfologia porosa para facilitar a adsorção do gás em toda a matriz polimérica, proporcionando assim, alterações na resposta do dispositivo mais acentuadas quando comparada com morfologias de aspectos mais lisos e desprovidas de entradas para que o elemento em análise entre em contato com uma porcentagem maior da camada sensível.

Inicialmente, foram depositados alguns filmes sobre os eletrodos interdigitados para verificar a morfologia inicial quando secados em temperatura ambiente. Observando os filmes, notou-se um aspecto liso, muito próximo a um filme plastificado, com algumas rachaduras na superfície, quando observado a olho nu.

Os filmes depositados sobre os substratos foram analisados através da técnica de microscopia eletrônica de varredura. Imagens com ampliações na ordem de 1.000 e 10.000 vezes dos filmes, estão apresentadas na Figura 19. A superfície do filme é predominantemente lisa com algumas rachaduras, o que confirma o efeito plastificante do NMP (CHEN; LEE, 1993). Um fenômeno esperado, e muito discutido

na literatura (RODRIGUES, 2004), é a formação de uma camada de NMP residual na superfície do substrato, cobrindo toda a matriz da polianilina.

Para produzir filmes de PANI com boa aderência e de morfologia funcional para o dispositivo, foram depositados sobre os eletrodos interdigitados, com distâncias de 500 μm entre as indentações, 30 μL de polianilina-EB dispersos em NMP e variando a temperatura da chapa de tratamento térmico nas seguintes escalas: 30, 60, 80, 100 e 150° C. Para cada filme, o tempo total do processo de secagem foi de 3 horas.

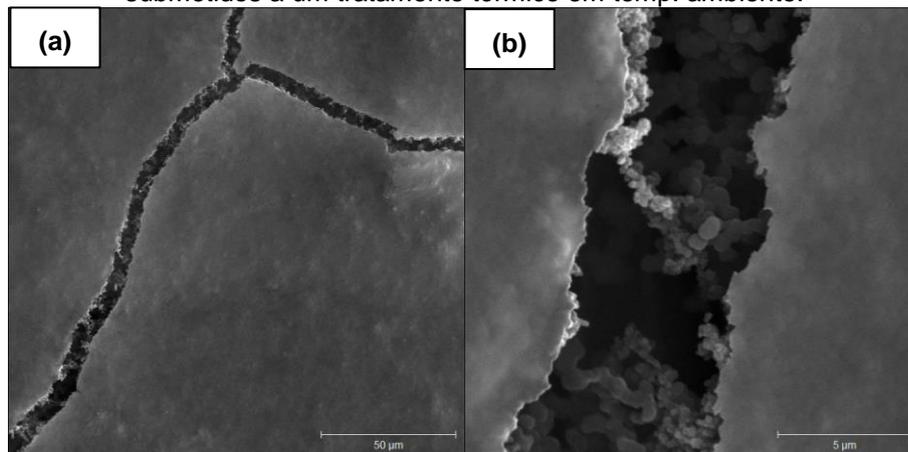
Foi selecionada uma amostra de filme referente a cada temperatura de tratamento e estas foram levadas para análise de MEV. Foram realizadas duas imagens para cada substrato, uma correspondente à região de fronteira entre o eletrodo de cobre e a resina fenólica, e outra alusiva à área que está situada exatamente entre as indentações do arranjo, ambas com uma ampliação de 5.000 vezes.

A Figura 20 e a Figura 21, mostram as morfologias obtidas quando os filmes foram submetidos a temperaturas de secagem de 30 e 60° C, respectivamente, observa-se que, devido ao ponto de ebulição do NMP ser elevado (em torno de 200° C), ainda há a influência do efeito plastificante do NMP, porém com uma considerável redução quando comparado com os resultados obtidos com as amostras tratadas em temperatura ambiente.

Para os filmes submetidos a temperaturas de 80 e 100°C, representados pela Figura 22 e Figura 23, nota-se uma morfologia com mais poros ao longo da região de fronteira entre o cobre e a resina fenólica, onde o NMP residual está presente em menores quantidades, quando contrapostos com as amostras tratadas em temperatura ambiente, 30 e 60° C. Isso se deve ao fato de que o cobre é um metal com excelentes características para dissipação de calor com calor específico de 0,091 cal/g.°C e condutividade térmica de 401 W/m.K, muito diferente da resina de fenolite que possui valores extremamente inferiores.

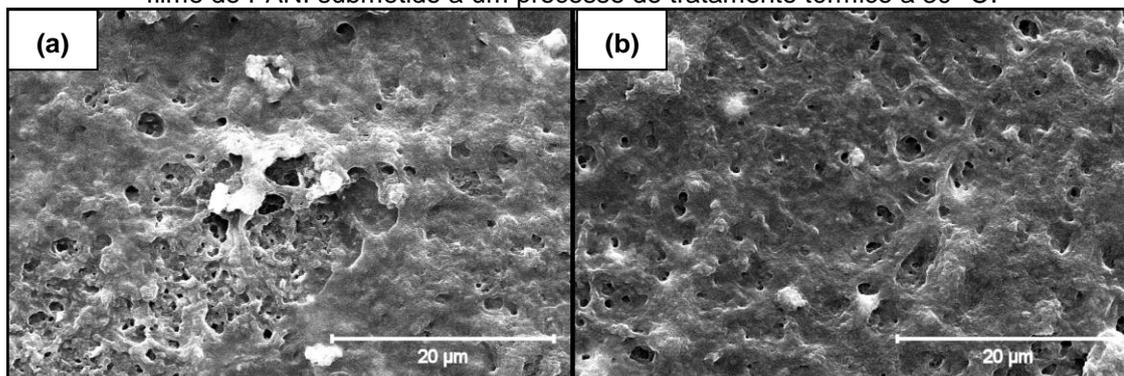
Porém, na região entre as indentações, ainda se observa o efeito causado pelo solvente, que pode ser contornado reduzindo os espaçamentos entre as indentações dos eletrodos para que a radiação térmica emitida pelo cobre tenha uma maior influência na área mais distante deste metal, uma vez que, a amostra exposta à uma temperatura de 150° C demonstrou uma quantidade de NMP residual muito superior com relação às expostas a 80 e 100° C, como ilustra a Figura 24.

Figura 19 – Micrografias com ampliações de (a) 1.000 e (b) 10.000 vezes dos filmes de PANI submetidos a um tratamento térmico em temp. ambiente.



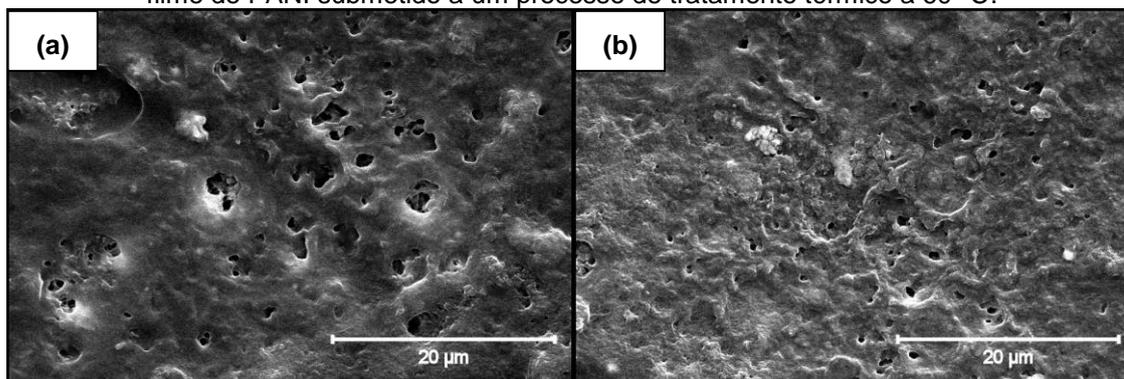
Fonte: autoria própria (2018).

Figura 20 – Micrografias com ampliações de 5.000x das regiões (a) de fronteira e (b) centro do *gap* do filme de PANI submetido a um processo de tratamento térmico a 30° C.



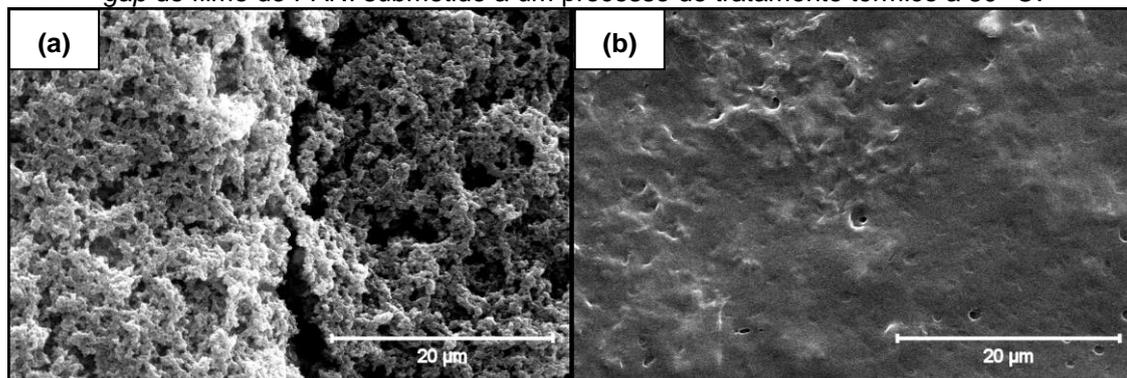
Fonte: autoria própria (2018).

Figura 21 – Micrografias com ampliações de 5.000x das regiões (a) de fronteira e (b) centro do *gap* do filme de PANI submetido a um processo de tratamento térmico a 60° C.



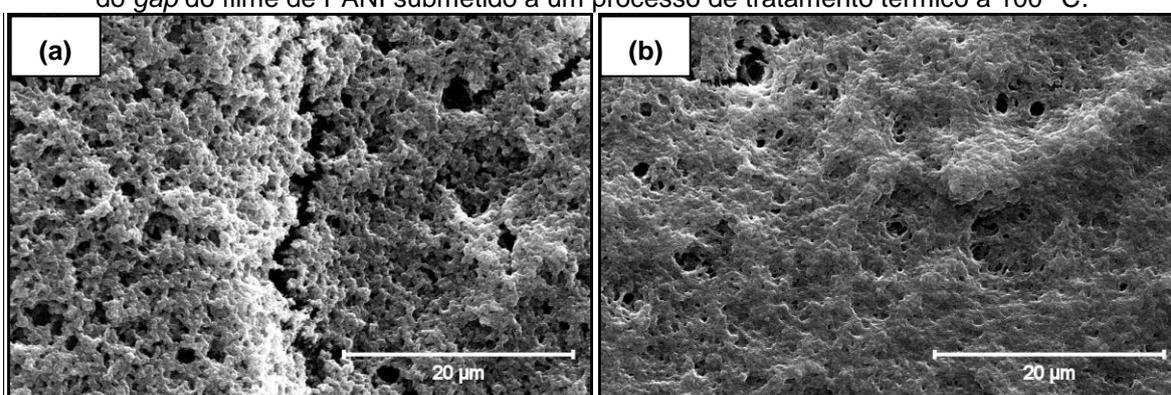
Fonte: autoria própria (2018).

Figura 22 – Micrografias com ampliações de 5.000 vezes das regiões (a) de fronteira e (b) centro do *gap* do filme de PANI submetido a um processo de tratamento térmico a 80° C.



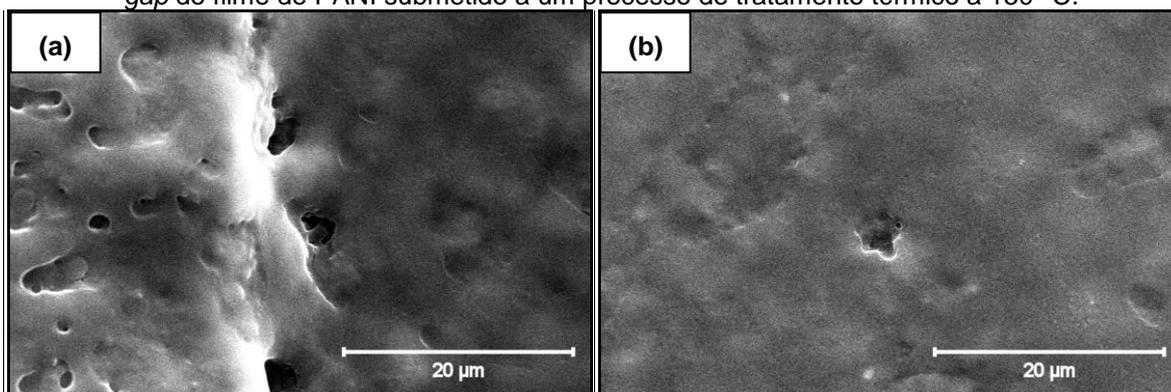
Fonte: autoria própria (2018).

Figura 23 – Micrografias com ampliações de 5.000 vezes das regiões (a) de fronteira e (b) centro do *gap* do filme de PANI submetido a um processo de tratamento térmico a 100° C.



Fonte: autoria própria (2018).

Figura 24 – Micrografias com ampliações de 5.000 vezes das regiões (a) de fronteira e (b) centro do *gap* do filme de PANI submetido a um processo de tratamento térmico a 150° C.



Fonte: autoria própria (2018).

4.3 DIMENSÕES DOS AGREGADOS DE PANI E PANI-OGR

Visando analisar as dimensões dos filmes de PANI e qual o comportamento deste polímero quando adicionado óxido de grafeno reduzido à dispersão em NMP,

foram feitas algumas micrografias através da técnica de microscopia eletrônica de varredura.

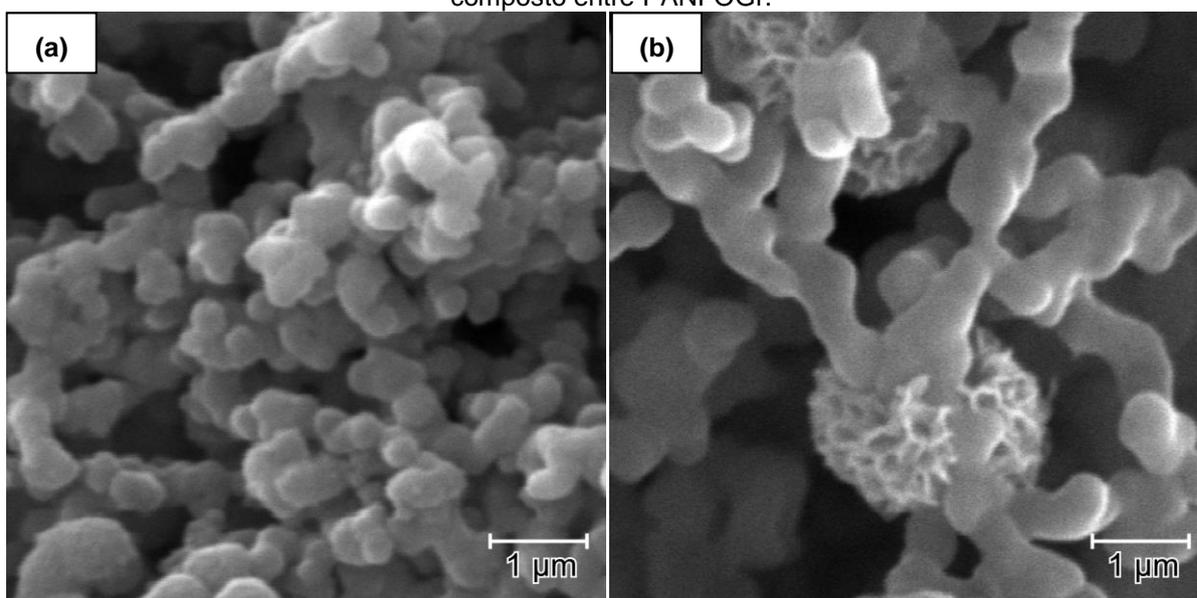
Com o auxílio do *software* ImageJ®, foi estimado o diâmetro médio dos agregados de PANI e PANI-OG_r dispersos em NMP após o processo de confecção dos filmes com base nas imagens obtidas, Figura 26 e Figura 27.

A Figura 28 representa o histograma relativo ao diâmetro dos agregados de PANI documentado pela Figura 26, onde foi constatado que estas estruturas possuem, em média, 0,455 μm de diâmetro quando dispersos em NMP e expostos a um tratamento térmico à 80° C.

Quando adicionado óxido de grafeno reduzido à solução de polianilina em NMP, verifica-se a formação de alguns aglomerados, de formato circular, de OG_r ao longo das cadeias de PANI, Figura 27, onde foi estimado, com base nesta imagem, o diâmetro médio destes compostos como sendo 1,35 μm com uma distribuição representada pelo histograma da Figura 29.

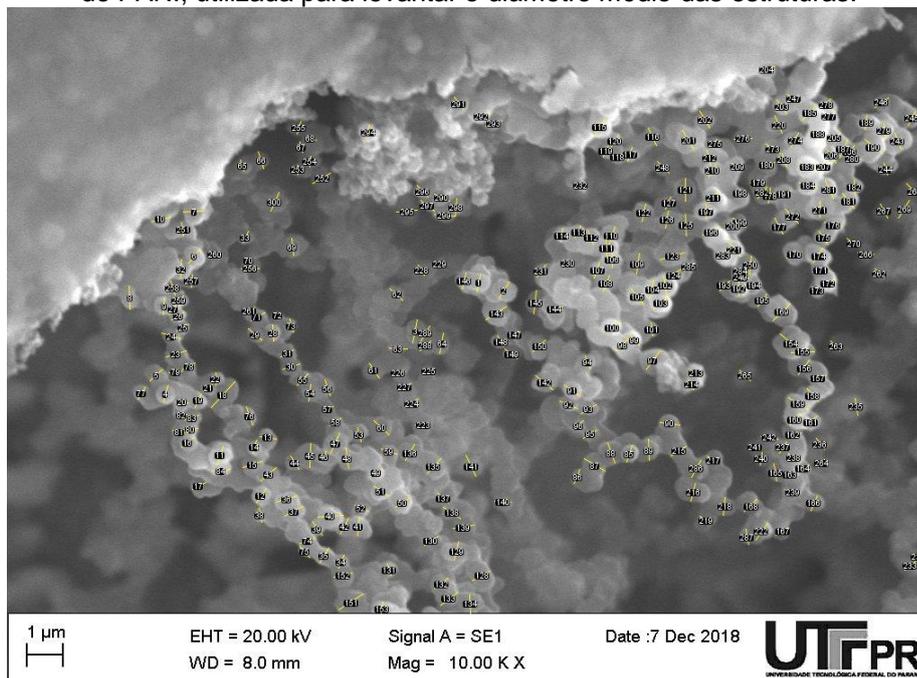
Estas imagens, sugerem que o OG_r foi capaz de se dispersar ao longo das partículas de polianilina, quando submetido ao processo de sonicação em solução de NMP.

Figura 25 – Micrografias com uma ampliação de 20.000 vezes das estruturas (a) de PANI e (b) do composto entre PANI-OG_r.



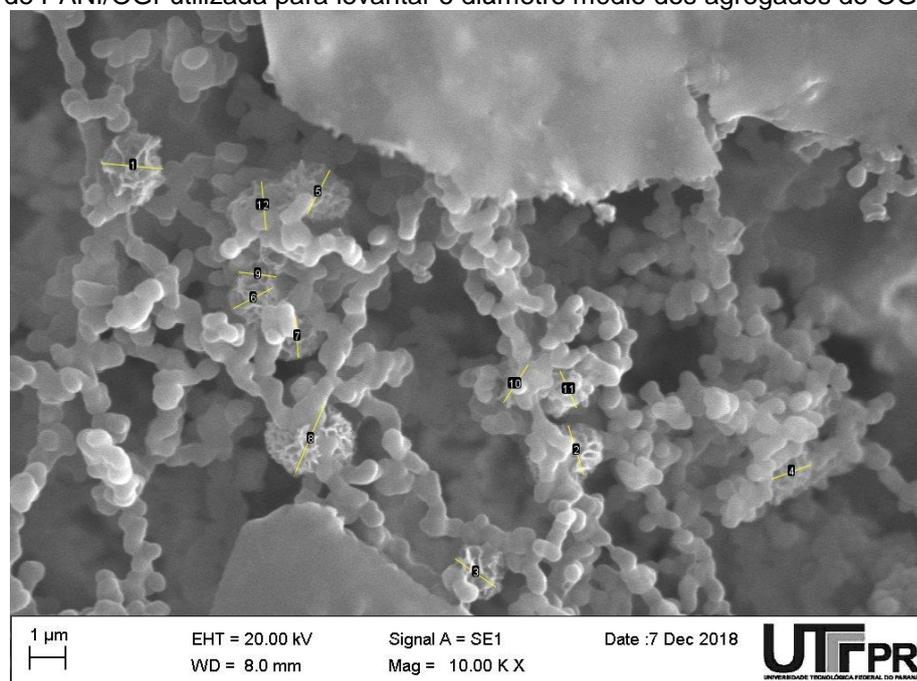
Fonte: autoria própria (2018).

Figura 26 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 10.000 vezes do filme de PANI, utilizada para levantar o diâmetro médio das estruturas.



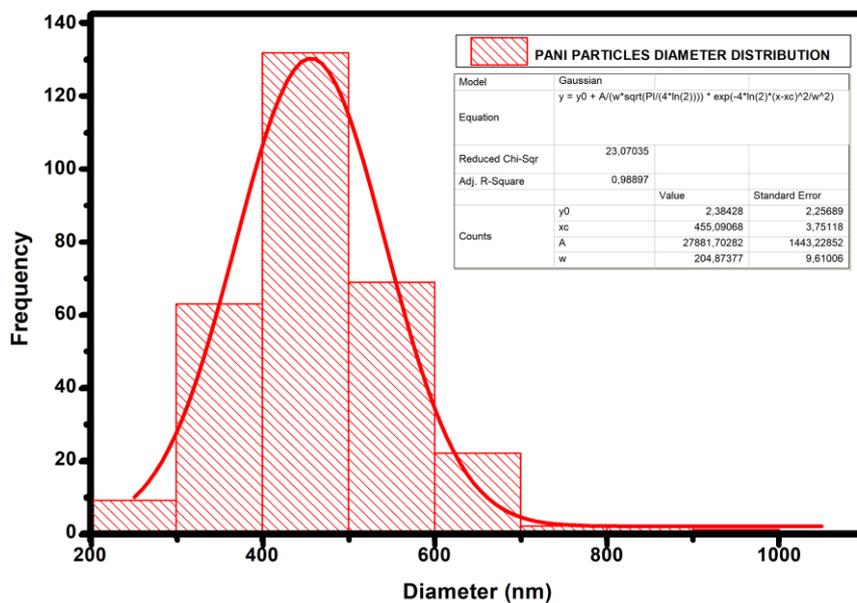
Fonte: autoria própria (2018)

Figura 27 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 10.000 vezes do filme de PANI/OGr utilizada para levantar o diâmetro médio dos agregados de OGr.



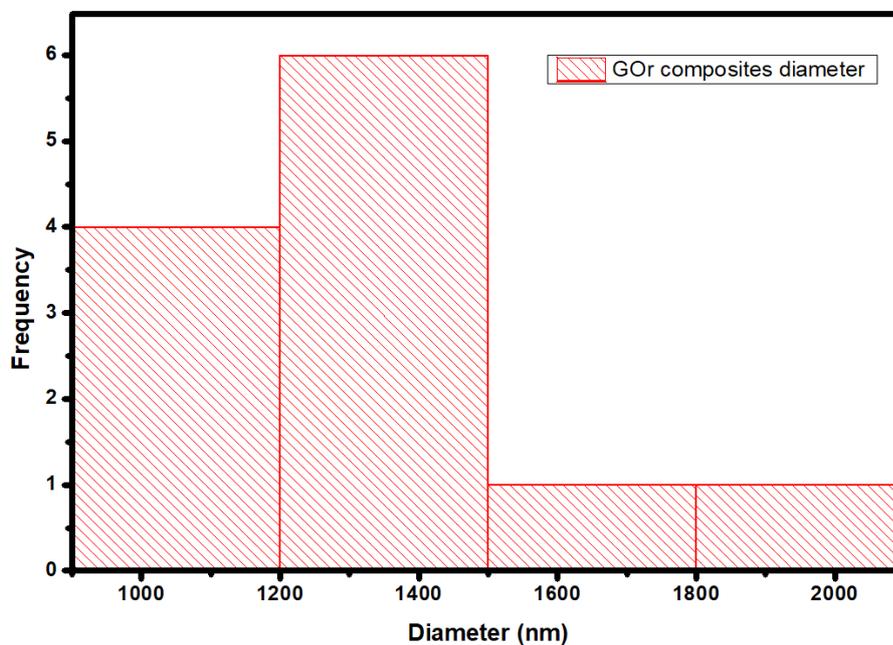
Fonte: autoria própria (2018).

Figura 28 - Histograma referente ao diâmetro dos aglomerados de PANI.



Fonte: autoria própria (2018).

Figura 29 – Histograma referente ao diâmetro dos aglomerados de PANI-OGr.



Fonte: autoria própria (2018).

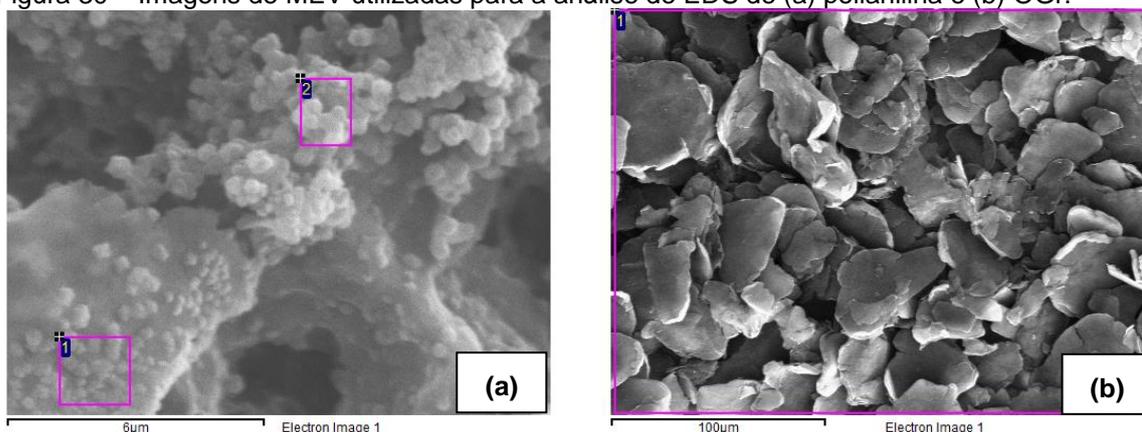
4.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Para verificar a composição química dos materiais depositados, foi efetuada uma análise de EDS. Foram realizadas duas análises provenientes desta técnica; uma a respeito dos filmes que contém apenas PANI, para verificar se há a ocorrência de contaminação ou adição de impurezas durante o processamento dos filmes e outra, para averiguar a composição química do óxido de grafeno reduzido.

Na Figura 30 (a), constam as áreas nas quais foram realizadas as análises de EDS para o filme de polianilina-ES pura, onde ao analisar a Tabela 3, nota-se alguns elementos esperados como carbono e nitrogênio, elementos que compõem a cadeia principal da PANI. Há também a presença de átomos de cloro e cobre, ambos provenientes do processo de *doping* do filme, onde ao introduzir a amostra à uma solução de HCl 1 mol/L, íons de cloro se anexam à estrutura do polímero (GOSH et al., 1999), e ainda durante este processo, devido à natureza altamente corrosiva do ácido clorídrico, embora diluído em água deionizada, uma mínima quantidade de cobre é retirada dos eletrodos do dispositivo e acabam, desta forma, se anexando à superfície do filme, Figura 31. Por fim, enxofre e ferro presentes em baixas quantidades são provenientes de contaminações durante o ensaio.

A Figura 30 (b) representa a área na qual foi realizada a análise para o filme do composto entre PANI e OGr, onde, com base na Tabela 4, observa-se que boa parte desta estrutura é composta por carbono (~85%) e oxigênio (~7.68%), que compõem a cadeia do óxido de grafeno. Uma baixa quantidade de Al é proveniente da maneira na qual foi oxidado o grafeno. Enxofre, cálcio, potássio e silício estão presentes em pequenas quantidades e foram resultantes do processo de desgaste do grafeno e contaminação durante o ensaio.

Figura 30 – Imagens de MEV utilizadas para a análise de EDS de (a) polianilina e (b) OGr.



Fonte: autoria própria (2018).

Tabela 3: EDS referente à Figura 30 (a).

	C	N	O	Al	S	Cl	Fe	Cu	Total
1	72,44	-	21,51	0,10	0,28	1,79	-	3,89	100,00
2	61,50	11,87	19,96	-	0,43	2,18	0,12	3,93	100,00

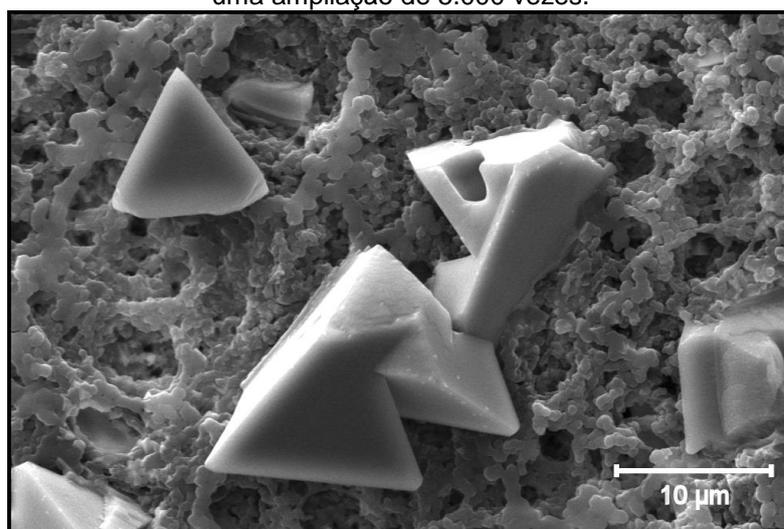
Fonte: autoria própria, 2018.

Tabela 4: EDS referente à Figura 30 (b).

	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Mn	Total
1	85,32	7,68	0,88	0,22	0,07	4,26	0,44	0,13	0,77	0,23	100,00

Fonte: autoria própria, 2018.

Figura 31 – Imagens de MEV referentes as partículas de cobre anexadas à matriz do polímero com uma ampliação de 5.000 vezes.



Fonte: autoria própria (2018).

4.5 RUGOSIDADE DOS FILMES

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para investigar a rugosidade dos filmes depositados. A Figura 32 e a Figura 33 representam, respectivamente, as topologias dos filmes de PANI e PANI-OG_r analisados pela técnica de AFM.

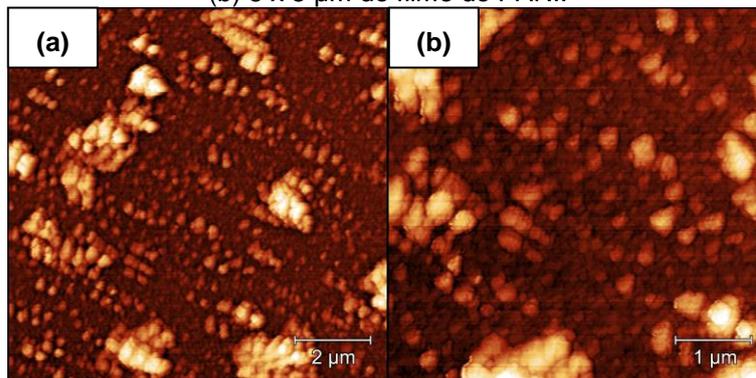
Nota-se, no filme de polianilina, a mesma morfologia apresentada nas análises de MEV na seção 4.3, porém, desta vez, em estruturas de escalas reduzidas devido ao filme ter uma espessura inferior quando comparado com os depositados sobre o substrato de FR-1, mas, o efeito plastificante do solvente, abordado anteriormente, ainda está presente, resultando na formação de agregados de polianilina ao longo de toda a área em observação.

Com o auxílio do *software* Gwyddion[®] foi possível obter a rugosidade RMS como sendo igual a 74,97 nm. Este valor de rugosidade indica que ocorre, de fato, a aglomeração das partículas de polianilina ao longo do substrato, devido as ligações intra-cadeia dos hidrogênios dos átomos de nitrogênio dos grupos amino e imino do polímero (ZHENG et al., 1997a). Outro fator que possa ter colaborado com esta alta rugosidade RMS é a alta dependência da aglomeração das partículas em função da concentração da solução (ZHENG et al., 1997b).

Por outro lado, quando analisadas as imagens referentes aos filmes do composto de PANI-OG_r nota-se que houve uma redução desta rugosidade para 20,12 nm, o que pode ter sido causada pela adição do óxido de grafeno reduzido à matriz da polianilina. Ao observar as imagens geradas pelo *software* da microscopia, percebe-se que o OG_r, em uma proporção de 1:4 para o polímero, se alocou entre as lacunas dos aglomerados de PANI, preenchendo parte dos espaços vacantes ao longo da área do substrato, o que justifica esta redução brusca na rugosidade RMS do filme.

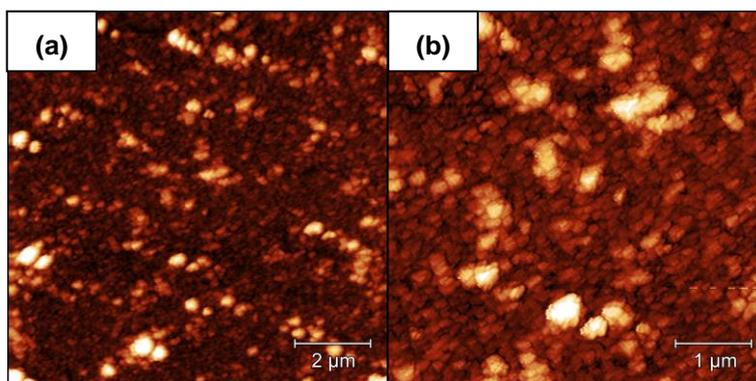
Tal teoria é reforçada quando analisadas as imagens de fase de ambos os filmes, Figura 34, onde, enquanto na primeira imagem referente a polianilina nota-se um único material com característica totalmente amorfa, percebe-se uma grande alteração na estrutura quando adicionado o óxido de grafeno reduzido, onde há um grande contraste ao longo de toda a área do substrato.

Figura 32 – Imagens de microscopia atômica de força da topologia de uma área de (a) 10 x 10 μm e (b) 5 x 5 μm do filme de PANI.



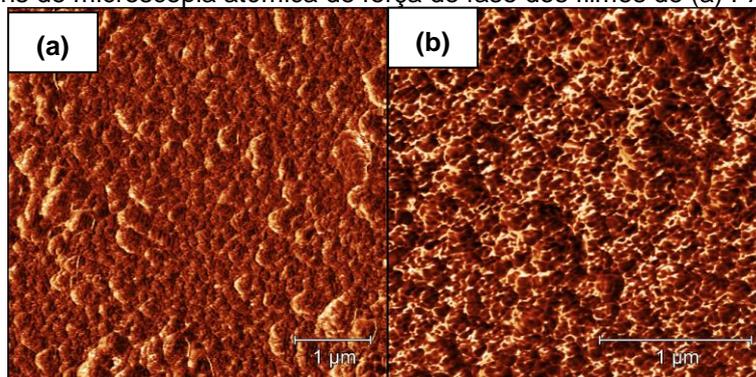
Fonte: autoria própria (2019).

Figura 33 – Imagens de microscopia atômica de força da topologia de uma área de (a) 10 x 10 μm e (b) 5 x 5 μm do filme de PANI-OG_r.



Fonte: autoria própria (2019).

Figura 34 – Imagens de microscopia atômica de força de fase dos filmes de (a) PANI e (b) PANI-OG_r.



Fonte: autoria própria (2019).

4.6 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO HCL DOS FILMES

O processo de dopagem do polímero é uma etapa fundamental para a elaboração de alguns dispositivos orgânico. É neste momento que a polianilina realiza a transição de seu estado de base esmeraldina, forma isolante, para seu estado condutor, denominado sal esmeraldina.

Nesta pesquisa, o *dopping* do polímero foi realizado por imersão, em uma solução de HCl à 1 mol/L. Foi realizado um estudo visando compreender quais os efeitos do tempo de duração deste processo sobre a resposta elétrica dos filmes, quanto a morfologia das estruturas poliméricas.

Desta forma, foram elaboradas dez (10) amostras de filmes de polianilina-EB, preparados de acordo com a metodologia exposta no capítulo 3.2, e estas foram submetidas a três etapas.

Inicialmente, foi levantada a curva de corrente *versus* tensão ($I \times V$) de todos os filmes para, logo em seguida, prosseguir com o experimento.

Durante a primeira etapa, um grupo de eletrodos foi submetido ao processo de protonação por 30 segundos e em seguida foram obtidas as respectivas respostas $I \times V$ dos mesmos.

Logo após, este mesmo grupo foi sujeito a mais 30 segundos do mesmo agente dopante, totalizando 60 segundos e, novamente, foram realizadas as análises elétricas dos filmes.

Por fim, os dispositivos foram imersos por outros 30 segundos na solução, contabilizando um total de 90 segundos, e sua resposta de corrente em função da variação de tensão foi obtida.

Para cada bateria de análises, foi elaborada uma nova solução, com a mesma concentração, de HCl à 1 mol/L em água deionizada.

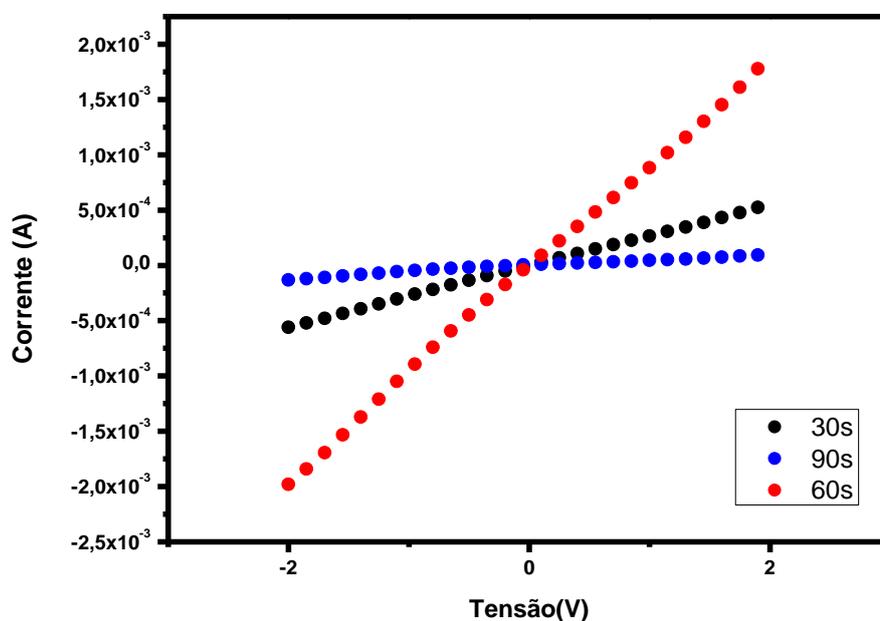
O gráfico da Figura 35, adquirido realizando-se uma medida de tensão *versus* corrente, representa um comparativo entre as respostas médias dos filmes variando-se o tempo de protonação entre 30 a 90 segundos. Nela percebe-se que ocorre um aumento significativo da corrente em função da tensão, quando comparado os valores médios correspondentes aos tempos de 30 e 60 segundos de protonação, o que indica que o polímero ainda possui ilhas em sua forma isolante ao longo de sua matriz, devido à sua protonação não ser uniforme (MATTOSO, 1996).

Porém, com 90 segundos deste processo, ocorre uma redução brusca destes valores, o que indica que algo de prejudicial ocorreu durante este processo.

Para investigar o que causou esta imensa redução, foram realizadas imagens de MEV dos filmes sob os tempos de protonação entre 60 e 90 segundos (Figura 37 e Figura 38). Ao analisá-las, notou-se que a morfologia dos filmes se preservou, porém, para as imagens de 90 segundos, há uma grande perda de massa de polianilina neste processo, quando comparada com as imagens obtidas referente ao filme exposto por 60 segundos.

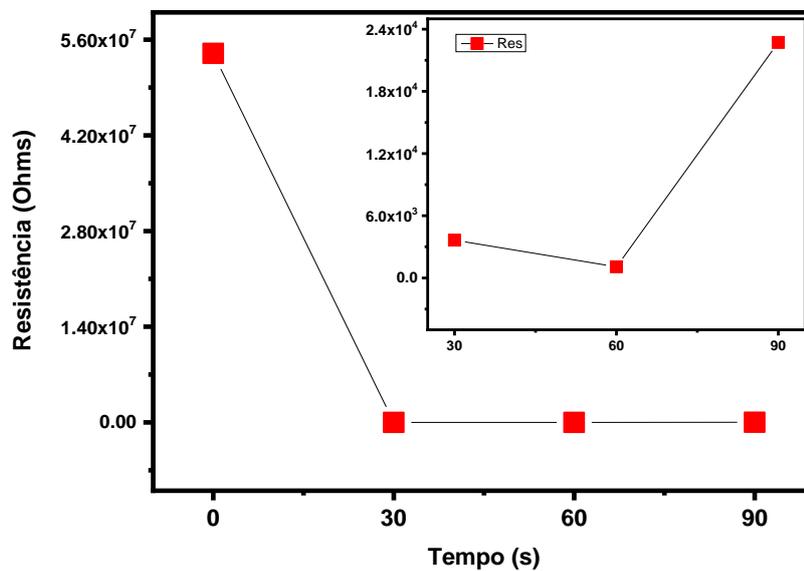
Esta perda possivelmente justifica tal redução na magnitude da resposta da corrente do dispositivo onde, após certo período entre 60 e 90 segundos do processo, a matriz da polianilina está com maior parte de sua cadeia protonada, e os efeitos dos íons de cloro anexados a sua cadeia (MATTOSO, 1996) junto com a redução de sua massa efetiva tem uma influência maior quando comparado com a protonação dos sítios remanescentes de PANI em base esmeraldina.

Figura 35 – Resposta I x V média dos filmes de polianilina submetidos à diferentes tempos de protonação.



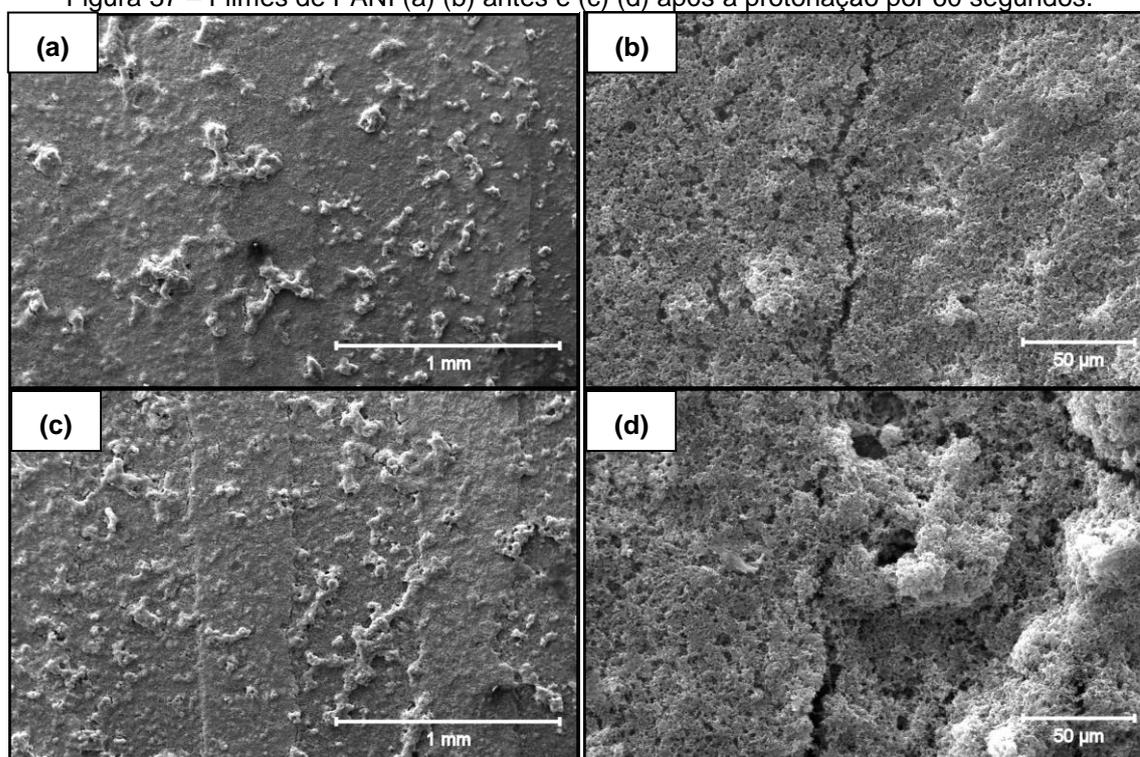
Fonte: autoria própria (2018).

Figura 36 – Comportamento da resistência dos filmes ao longo do tempo de protonação.



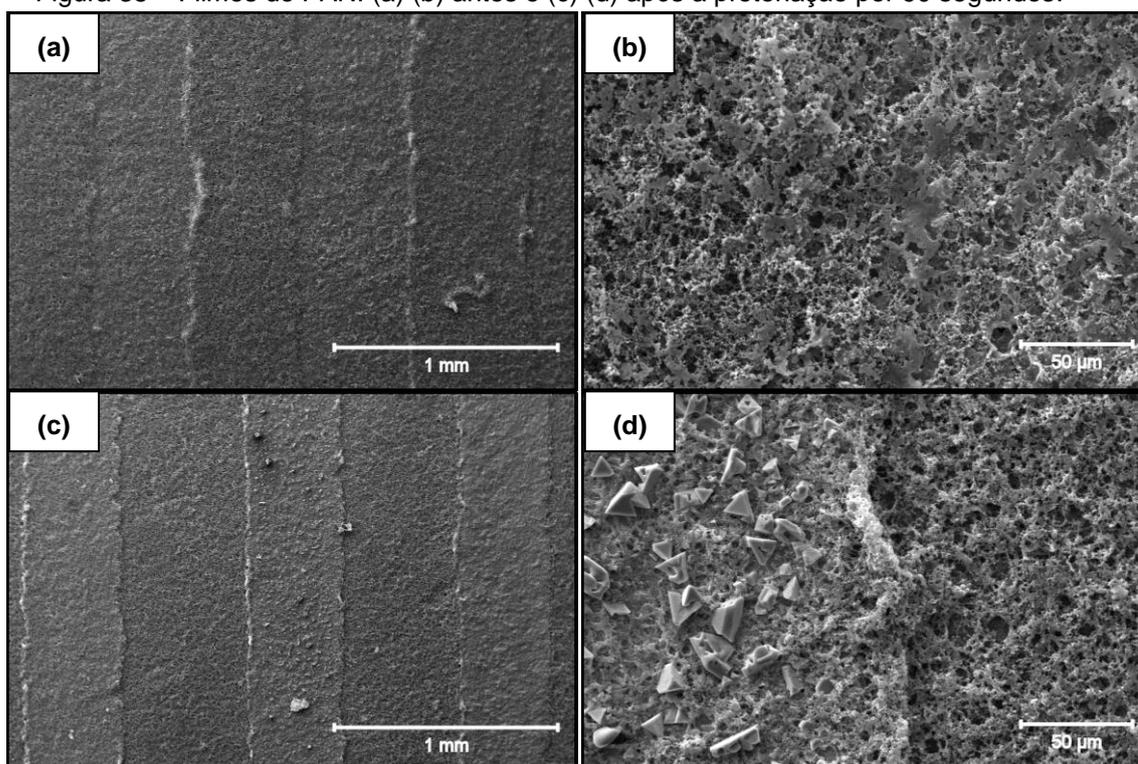
Fonte: autoria própria (2018).

Figura 37 – Filmes de PANI (a) (b) antes e (c) (d) após a protonação por 60 segundos.



Fonte: autoria própria (2018).

Figura 38 – Filmes de PANI (a) (b) antes e (c) (d) após a protonação por 90 segundos.



Fonte: autoria própria (2018).

4.7 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

O levantamento do espectro de absorvância é uma ótima ferramenta para examinar o comportamento do polímero, especialmente em relação aos níveis de dopagem. O entendimento destes estados é de extrema importância para o controle de suas propriedades de sensoriamento e elétricas.

As ligações π delocalizadas, presentes na estrutura da PANI, são responsáveis por suas propriedades semicondutoras. O orbital π produz a banda de valência enquanto o orbital π^* gera a banda de condução, como ilustra a Figura 39. A diferença de energia entre estes dois orbitais tem domínio sobre as propriedades, tanto ópticas como elétricas, do material seja este em estado sólido (filmes finos) quanto líquido (em solução).

As análises foram realizadas em duas fases. Em um primeiro momento, em uma cubeta de vidro, as soluções de PANI e PANI-OGr foram dispersas em proporções iguais de NMP e os espectros de absorvância de ambas as dispersões foram levantados.

A Figura 40 mostra o espectro de absorvância das soluções de PANI e polianilina com óxido de grafeno reduzido na região visível. Nesta imagem, ao analisar a curva da solução contendo apenas o polímero, observam-se dois picos característicos da polianilina em seu estado de base esmeraldina.

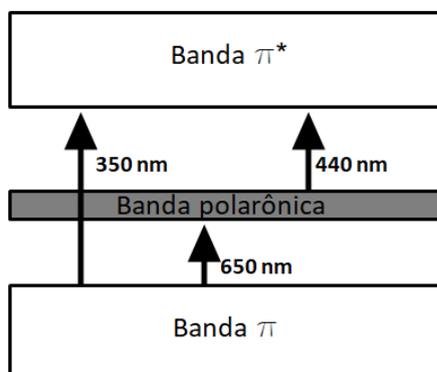
O máximo local situado próximo à 336,5 nm refere-se à transição π - π^* (ALBUQUERQUE et al., 2000) enquanto o pico em 640 nm atribui-se ao *exciton* molecular relacionado à estrutura quinoidal do polímero (MASTERS et al., 1992).

Com a introdução do OGr, a mesma quantidade de picos foi observada, porém, ambos sofrem um deslocamento batocrômico (deslocamento para a região do infravermelho) o que indica uma variação nas transições de energia da estrutura, que serão melhores discutidas na Seção 4.8.

Para as espectroscopias realizadas em estado sólido, onde foi feita uma varredura entre 300 a 900 nm, há o surgimento de um terceiro pico. O pico de absorção próximo à 350 nm representa a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$. Ainda neste gráfico, há duas regiões de bandas no visível, uma em $\lambda = 440 \text{ nm}$ e outra em $\lambda = 550 \text{ nm}$. Em 440 nm ocorre a transição entre as bandas π para a polarônica, e em $\lambda = 550 \text{ nm}$ ocorre a mudança entre *polaron* – π^* , Figura 39. Estes três picos presentes em ambas as amostras confirmam que a polianilina possui, de fato, uma banda polarônica (STAFSTRÖM et al., 1987).

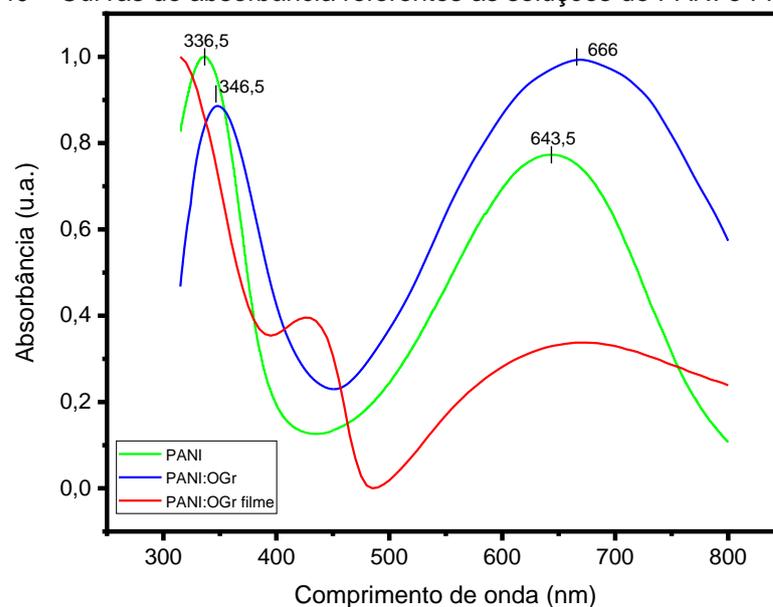
O surgimento de uma banda intermediária entre os orbitais HOMO e LUMO indica que ocorreu uma transição do estado EB para ES da polianilina. Esta mudança de estado, sem a participação de um ácido protônico, sugere que, durante a etapa de processamento dos filmes, alguns sítios de polianilina em estado de base foram capazes de alternar para seu estado de sal devido aos filmes possuírem uma espessura relativamente pequena, ~90 nm, e ao processo de tratamento térmico dos filmes à 80° C, uma vez que para filmes mais espessos, não se observou este evento. A reação entre o polímero e o hidróxido de amônio utilizado para a desprotonação das partículas de PANI em ES, na qual anteriormente formava PANI-EB e NH_3 , começa a ir para o sentido inverso da reação inicial, decompondo amônio em amônia e prótons. Enquanto NH_3 volatiliza em contato com o ar, os prótons de H^+ começam a ligar com os nitrogênios iminos da cadeia do polímero, restaurando as partículas de EB para o estado de ES.

Figura 39 – Estrutura de bandas presentes na polianilina, com os valores das transições representando o filme de PANI-OGr.



Fonte: autoria própria (2019).

Figura 40 – Curvas de absorvância referentes as soluções de PANI e PANI-OGr.



Fonte: autoria própria (2019).

4.8 NÍVEL DE ENERGIA ÓPTICO

Enquanto investigava as propriedades ópticas do germânio amorfo, Tauc e colaboradores propuseram um método para determinar o *band gap* deste material com base nos dados de absorvância obtidos (TAUC, 1966).

Com base na relação de Tauc e Davis-Mott:

$$(\alpha h\nu)^n = k(h\nu E_g) \quad (4.6)$$

onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, k é a constante independente de energia, E_g é a energia do *gap* do material e n é a constante equivalente da natureza de transição do material sendo igual a 2 para materiais com banda de energia direta e 1/2 para bandas indiretas (VIEZBICKE et al., 2015).

Em dispositivos de UV-Visível, é feita uma varredura de comprimentos de onda para levantar a absorbância de um dado material. Logo, é necessário converter os valores de comprimento de onda para energia e encontrar o coeficiente de absorbância.

Utilizando a equação de Max Plank para calcular a energia a partir do comprimento de onda:

$$E_g = h \cdot \nu \quad (4.7)$$

onde h é a constante de Plank e ν a frequência do fóton incidente e, levando em consideração que:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (4.8)$$

com c correspondendo à velocidade da luz e λ como sendo o comprimento de onda.

Se substituirmos (4.8) em (4.7):

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (4.9)$$

onde $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ e $c = 2.999 \cdot 10^8 \text{ m/s}$.

Logo:

$$E_g = \frac{19,85 \cdot 10^{-26} \text{ J.s}}{\lambda} \quad (4.10)$$

e, sabendo que $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J.m}$ em (4.10):

$$E_g = \frac{19,85 \cdot 10^{-26} J \cdot s}{1,602 \cdot 10^{-19} \cdot \lambda} = \frac{1239,3}{\lambda} eV \quad (4.11)$$

No *Tauc Plot*, enquanto no eixo x tem-se E_g como escala, o eixo y corresponde à $(\alpha hv)^n$, onde hv é a energia fotônica incidente e α é o coeficiente de absorvência. Este coeficiente pode ser calculado aplicando a lei de Beer-Lambert, ilustrada pela Figura 41, onde equacionando esta situação, tem-se:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot L} \quad (4.12)$$

onde I é a intensidade da luz transmitida, I_0 é a intensidade da luz incidente, α o coeficiente de absorvência e L o caminho pelo qual o feixe percorre.

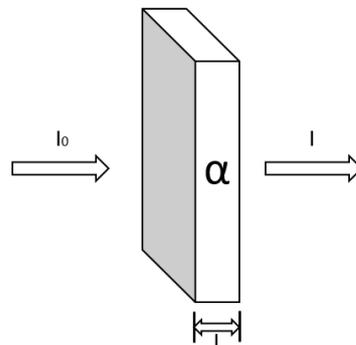
Aplicando o logarítmico em ambos os lados em (4.12):

$$\log \frac{I}{I_0} = \log(e^{-\alpha \cdot L}) \quad (4.13)$$

levando em consideração que $\log \frac{I_0}{I} = \text{Absorvência}(A)$, e realizando as devidas manipulações matemáticas em (4.13), temos:

$$\alpha = \frac{A}{0,4343 \cdot L} \quad (4.14)$$

Figura 41 – Imagem ilustrativa da lei de Beer-Lambert, onde um feixe incide com intensidade I_0 em um objeto com um coeficiente de absorção α e espessura L , resultando na transmissão de um feixe com intensidade I .



Fonte: autoria própria (2019).

Com base nos resultados obtidos, em solução, pelo ensaio realizado no equipamento de UV-Visível, Figura 40, foram realizadas as devidas manipulações matemáticas a fim de obter os níveis de energia dos materiais em questão.

Para isso, se obteve os valores do coeficiente de absorbância α com base na equação (4.14), onde o termo L , nesta situação, corresponde ao caminho óptico da cubeta de vidro utilizada, que neste caso, foi de 10 mm.

Em seguida, aplicando a equação (4.11), se obteve os valores de E_g correspondentes para os valores de λ do ensaio de varredura. Após este procedimento, é necessário levantar a natureza da transição óptica do polímero, onde esta é particionada em quatro tipos: diretamente permitida; indiretamente permitida; diretamente não permitida e indiretamente não permitida.

Em transições diretas permitidas, o elétron simplesmente é transferido da banda de valência para a banda de condução sem qualquer mudança no momento. Por outro lado, para materiais com transições indiretas, o “início” da banda de condução não possui momento nulo e desta forma, a transição da BV para a BC sempre deve estar associada com um fônon com uma magnitude equivalente ao momento do cristal (BANERJEE; KUMAR, 2011).

O *gap* de energia óptico do material pode ser estimado com base nos valores dos coeficientes de absorção seguindo a relação representada pela equação (4.15).

$$\alpha = \sum \alpha_i = \sum_i \frac{A_i (h\nu - E_{gi})^{n_i}}{h\nu} \quad (4.15)$$

É possível reescrever (4.15) de tal forma:

$$\frac{d[\ln(\alpha h\nu)]}{d(h\nu)} = \frac{n}{(h\nu - E)} \quad (4.16)$$

Quando elaborado um gráfico referente à derivada do $\ln(\alpha h\nu)$ em relação à $h\nu$ versus $h\nu$, ele irá apresentar pontos de descontinuidade quando $E = h\nu$, onde uma possível transição óptica ocorreu. A Figura 42 e a Figura 43 ilustram os gráficos obtidos, onde se notam dois pontos de descontinuidade em ambos, em 2,696 e 3,394 eV para a solução de polianilina, e 2,666 e 3,401 eV para o composto entre PANI/OGr.

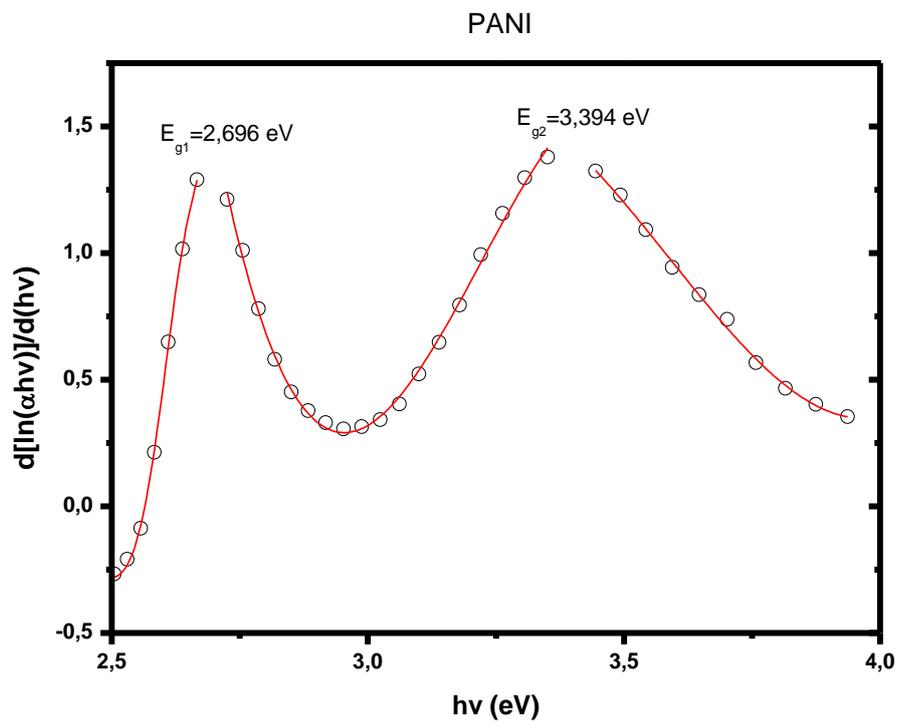
Com base nessas discontinuidades, se elaborado o gráfico de $\ln(\alpha hv)$ em função do $\ln(hv - E)$, onde E seria o valor correspondente aos pontos de descontinuidade, e ao se realizar um ajuste linear dos pontos experimentais, o coeficiente da reta encontrada corresponde à natureza de transição do material. A Figura 44 e Figura 45 ilustram esses gráficos, onde o valor da inclinação das retas encontradas são valores próximos de 0,5; o que confirma a natureza de transição do material como sendo permitida direta.

Desta forma, o produto entre os resultados obtidos de (4.14) e (4.11) foi elevado ao quadrado.

Após traçar ambas as curvas do *Tauc Plot*, Figura 46, ficaram evidentes algumas características marcantes desta técnica. Ao analisar a curva referente a solução composta por apenas PANI, para baixas energias de fótons a absorção beira valores nulos, ou seja, o material é transparente; próximo à sua barreira de energia o valor da absorbância sofre um aumento e surge uma região linear nesta curva. A tangente desta região é utilizada para localizar o ponto de intersecção no eixo-x deste gráfico, que representa o *band-gap* do material em estudo (~3,24 eV). E, para valores maiores de energia, o processo de absorção satura e a curva perde sua característica linear.

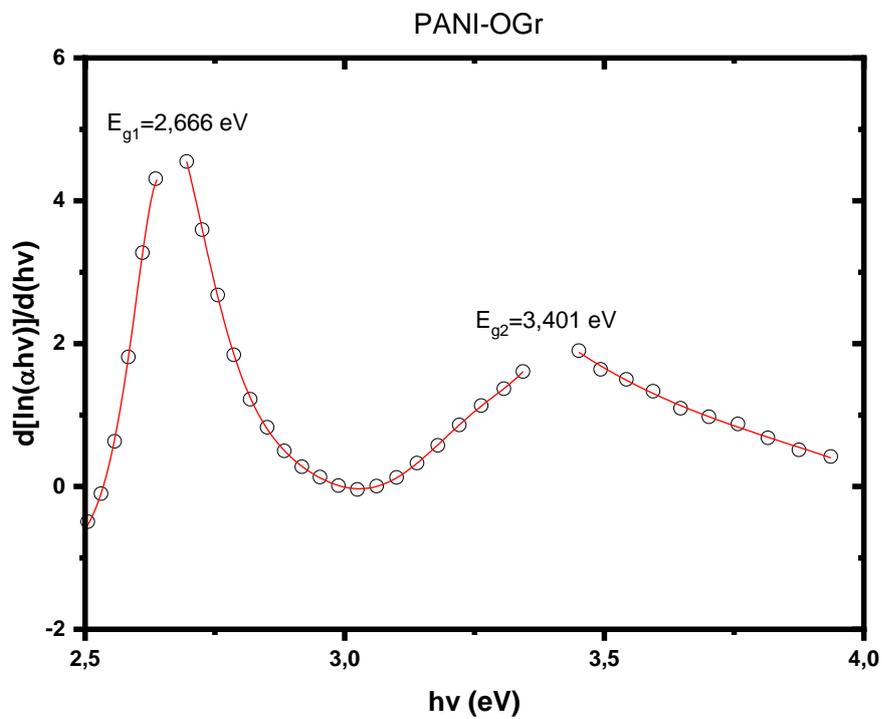
Por outro lado, ao analisar o composto PANI-OGr, observa-se uma redução neste valor de energia. O nível de energia óptico direto encontrado foi de 3,11 eV para este composto, no qual é próximo ao valor da transição óptica encontrado de E_{g2} na Figura 43.

Figura 42 – Transições ópticas da polianilina em estado EB.



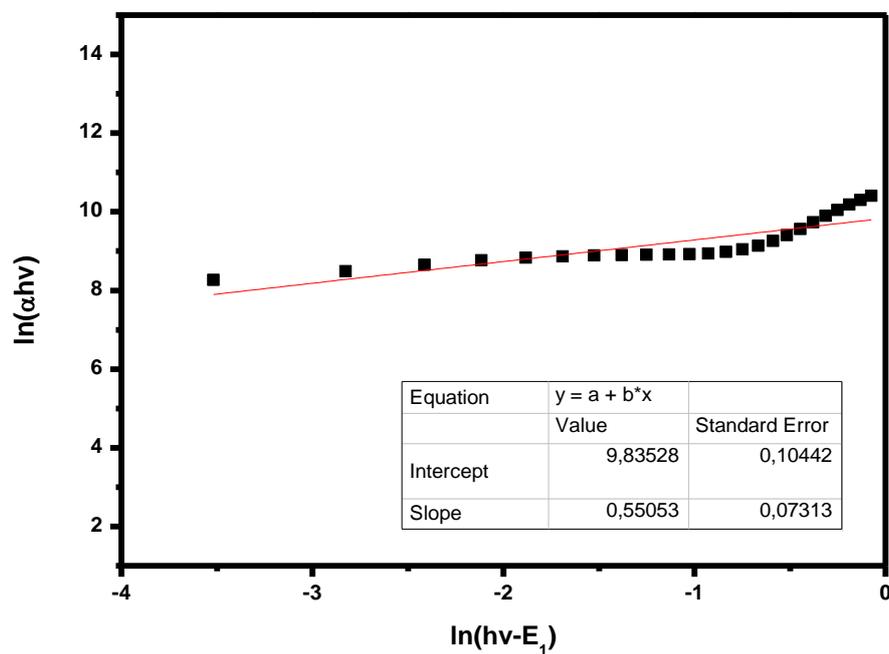
Fonte: autoria própria (2019).

Figura 43 – Transições ópticas da solução do compósito PANI-OGGr.



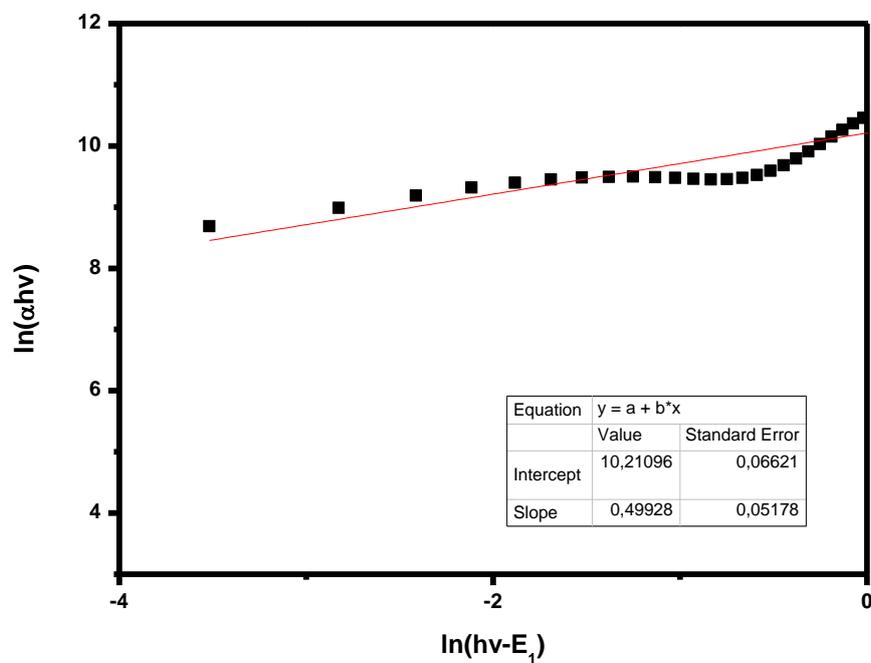
Fonte: autoria própria (2019).

Figura 44 – Ajuste de reta utilizado para determinar a natureza das transições ópticas da PANI.



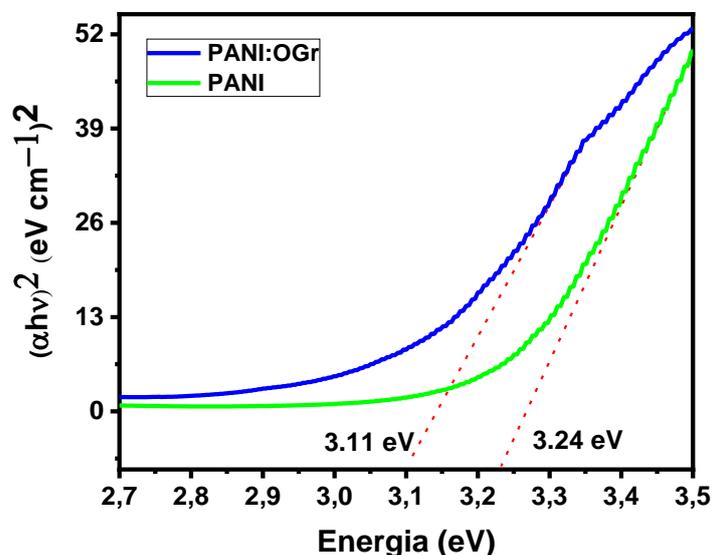
Fonte: autoria própria (2019)

Figura 45 – Ajuste de reta utilizado para determinar a natureza das transições ópticas da PANI-OGr.



Fonte: autoria própria (2019)

Figura 46 – *Tauc plot* referente as amostras de PANI e PANI-OG_r com seus respectivos níveis de energia marcados no gráfico.



Fonte: autoria própria (2019).

4.9 REGIME DE CONDUÇÃO DOS FILMES

O transporte dos portadores de carga em polímeros ocorre, em maior parte, através dos mecanismos de *hopping* presentes nos estados eletrônicos. Logo, a mobilidade destes portadores e as armadilhas ao longo da cadeia do material exercem um papel fundamental quando o assunto é o desempenho do dispositivo (NATH; KUMAR, 2012).

Tanto a desordem energética, como a espacial, podem atuar como armadilhas de carga dos portadores, o que acarreta uma redução em sua mobilidade, portanto, é de extrema importância compreender a natureza de desordem e seus efeitos nestes materiais amorfos.

O estudo deste mecanismo pode ser feito de uma forma relativamente simples quando considerando apenas uma camada orgânica onde os contatos são selecionados de maneira a proporcionar um regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC) (CRONE et al., 1998).

Um comportamento não linear na curva I-V indica a existência de múltiplos mecanismos de condução no polímero onde, para baixas tensões, a corrente varia linearmente em relação à tensão, demonstrando um comportamento ôhmico. Porém, quando aplicada altas tensões, este comportamento deixa de ser linear, o que indica

que estão em um regime limitado pela carga espacial. Isso ocorre, pois, para altas tensões, há uma concentração relativa maior de portadores em trânsito entre os eletrodos e ocorre o preenchimento das armadilhas devido à injeção de portadores de carga, tornando-as eletricamente carregadas (KRISHNA et al., 2009).

Como a geometria adotada para este trabalho é simétrica e o eletrodo de cobre forma um contato ôhmico com o polímero, um mesmo comportamento da curva I-V é esperado independente da polarização.

A relação entre corrente e tensão dos filmes segue uma relação universal de potência com $I \propto V^m$, onde o expoente m atua como um indicador sob qual regime de condução o filme está sujeito. O comportamento não-linear para altos valores de tensão é um indicativo do regime SCLC nas amostras.

A Figura 47 representa a resposta J-V dos filmes de polianilina obtidos em sua forma EB, onde ao levantar o expoente m através do gráfico em escala log-log desta curva, percebe-se um regime de condução ôhmico com $m \approx 1$. Neste formato de condução, a densidade de corrente J varia de maneira linear com a tensão aplicada V , e pode ser descrita como sendo:

$$J = \frac{qn\mu V}{d} \quad (4.17)$$

em que n é a densidade dos portadores de carga, μ a mobilidades destes portadores, e d a espessura do filme.

Ao adicionar OGr na matriz de polianilina em sua forma de base esmeraldina, nota-se uma alteração na resposta elétrica do dispositivo, no qual o regime de condução deixa de ser exclusivamente ôhmico, e esboça um deslocamento de seu regime para o SCLC.

A Figura 48 ilustra a densidade de corrente em função da tensão aplicada no dispositivo onde, ao visualizar na escala log-log deste gráfico, observa-se um comportamento ôhmico para magnitudes de tensão baixas e, para valores elevados, levantou-se um $m = 1.5$, no qual equivale ao regime de condução de SCLC Child-Langmur. Neste modo de condução, a corrente é limitada pela carga espacial e os portadores se movimentam livremente pelo filme, sem ocorrer o espalhamento destes (NATH; KUMAR, 2012). A densidade de corrente sob este regime pode ser descrita como:

$$J = \frac{4\epsilon\epsilon_0}{9d^2} \sqrt{\frac{2q}{m}} V^{3/2} \quad (4.18)$$

Quando realizado o processo de dopagem dos filmes exclusivamente compostos por PANI, nota-se uma alteração na resposta do material, onde ele migra de seu estado mais isolante, base esmeraldina, para seu estado dopado, sal esmeraldina. Esta adição de agentes dopantes na cadeia do polímero fica em evidência quando levantado o valor do expoente m para a resposta $J \times V$ na escala log-log. Como apontado anteriormente, pela Figura 47, o comportamento do polímero em seu estado isolante apresentava um regime de condução totalmente ôhmico, tal característica sofreu alterações após o processo de imersão em HCl à 1 mol/L, onde este coeficiente assumiu um valor superior à um para campos elétricos elevados, Figura 49, o que indica que ocorre a transição do regime de condução ôhmico para o SCLC, mais especificamente para o Child-Langmuir.

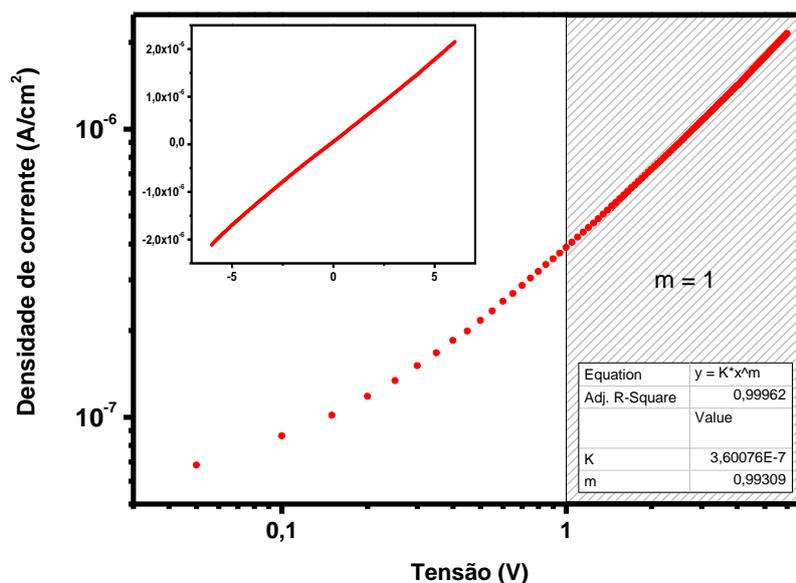
Quando inserido OGr à matriz da polianilina dopada, observa-se um aumento tanto no valor de m como na densidade de corrente, se comparado estes valores com os resultados obtidos dos filmes de PANI em ES. Nestas amostras, também foi constatado o regime de Child-Langmuir.

Em nenhum dos testes foi observado o regime SCLC livre de armadilhas de cargas, onde neste estado, a corrente é influenciada, em sua maior parcela, pela injeção de portadores de cargas inseridos através dos contatos ôhmicos. Neste modelo de condução, a relação entre I e V se torna quadrática ($m = 2$) e a corrente do sistema depende apenas da mobilidade dos elementos de carga introduzidos à interface e não mais da densidade dos portadores de carga presentes nela, equação (4.19), fenômeno oposto ao incidente no regime ôhmico onde a corrente, neste caso, sofre grande influência dos portadores de carga intrínsecos do material, equação (4.17).

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (4.19)$$

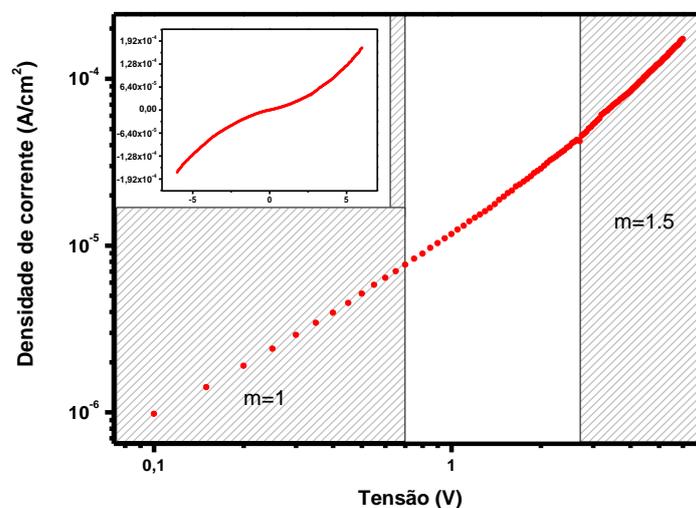
Este ocorrido pode ter sofrido influência do material utilizado neste trabalho como contato ôhmico para as amostras, o cobre.

Figura 47 – Curva J-V referente ao filme de PANI-EB. O gráfico de tamanho reduzido ilustra a resposta J x V enquanto a imagem principal representa a mesma resposta de JxV porém, em escala log-log.



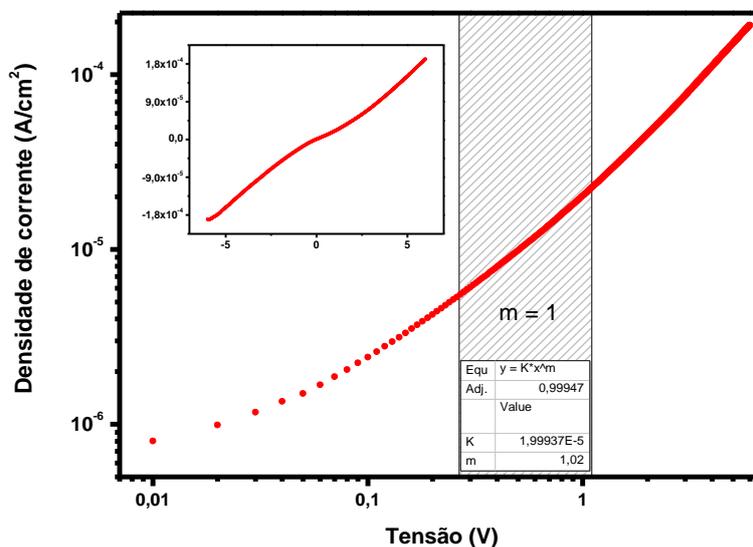
Fonte: autoria própria (2019).

Figura 48 – Curva J-V referente ao filme de PANI-EB-OG. O gráfico de tamanho reduzido ilustra a resposta J x V enquanto a imagem principal representa a mesma resposta de JxV porém, em escala log-log.



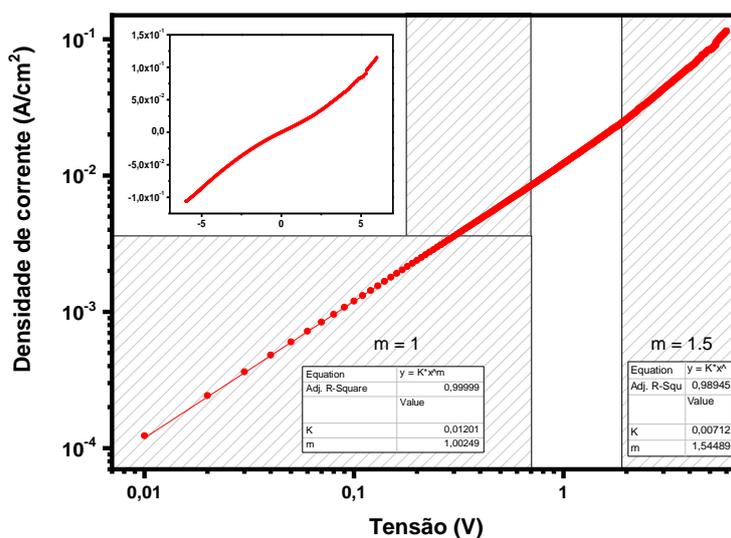
Fonte: autoria própria (2019).

Figura 49 – Curva J-V referente ao filme de PANI-ES. O gráfico de tamanho reduzido ilustra a resposta J x V enquanto a imagem principal representa a mesma resposta de densidade de corrente em função da variação da tensão porém, em escala log-log.



Fonte: autoria própria (2019)

Figura 50 – Curva J-V referente ao filme de PANI-ES-OG. O gráfico de tamanho reduzido ilustra a resposta J x V do polímero enquanto a imagem principal representa a mesma resposta de densidade de corrente em função da variação da tensão porém, em escala log-log.



Fonte: autoria própria (2019).

4.10 RESISTÊNCIA DE FOLHA

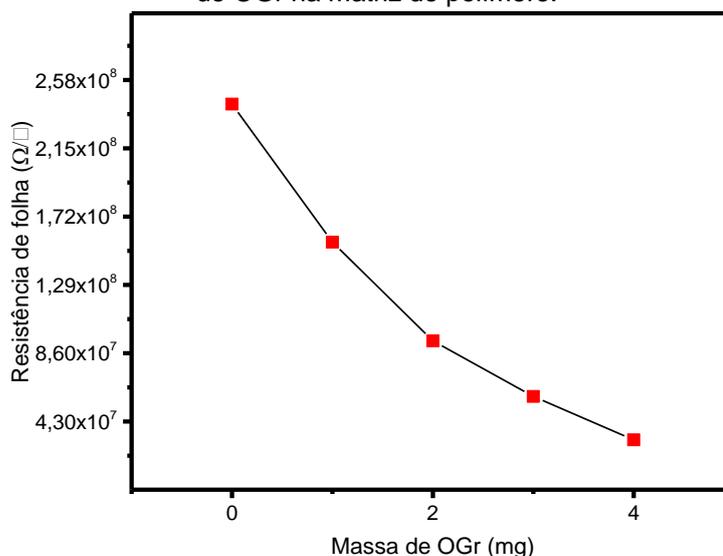
Visando verificar a influência da adição de óxido de grafeno reduzido à matriz da PANI em suas propriedades elétricas, medições de resistência de folha foram realizadas em função do aumento da concentração de OGr, Figura 51.

Observa-se que ocorre uma redução nos valores nominais de resistência de folha da camada de polianilina quando partes de grafeno são anexados em sua área, indicando que, de fato, o acréscimo de OGr cria melhores caminhos de condução para os portadores de carga.

Para maiores concentrações de óxido de grafeno nota-se uma redução ainda maior nesses valores, onde a maior redução relativa foi quando 4 miligramas de OGr foram adicionados ao polímero, onde houve uma redução de 46,45% do valor de resistência de folha, quando comparado com o valor anterior referente à 3 miligramas do material.

Isto sugere que as folhas de grafeno adicionadas foram fixadas de maneira eficaz na matriz do polímero de tal modo que os portadores de carga fluem pelos caminhos formados entre PANI e folhas de OGr, e o aumento da concentração deste elemento adicional gera, probabilisticamente falando, maiores chances de os portadores de carga circularem por estas interfaces.

Figura 51 – Variação da resistência de folha do dispositivo em função do aumento da concentração de OGr na matriz do polímero.



Fonte: autoria própria (2019)

Estes caminhos entre polianilina e óxido de grafeno reduzido fornecem melhores meios para o transporte dos portadores de carga devido à polianilina interagir com materiais baseados em carbono que contém ligações tipo sp^2 através da interação π - π entre o anel quinoidal da PANI e os π -elétrons do grafeno. Estas interações entre orbitais acaba facilitando a transferência dos portadores de carga em ambos os materiais bem como aumentando a delocalização dos portadores tipo-p do polímero, resultando em uma melhora na condutividade elétrica da camada (TANGUY; THOMPSON; YAN, 2018).

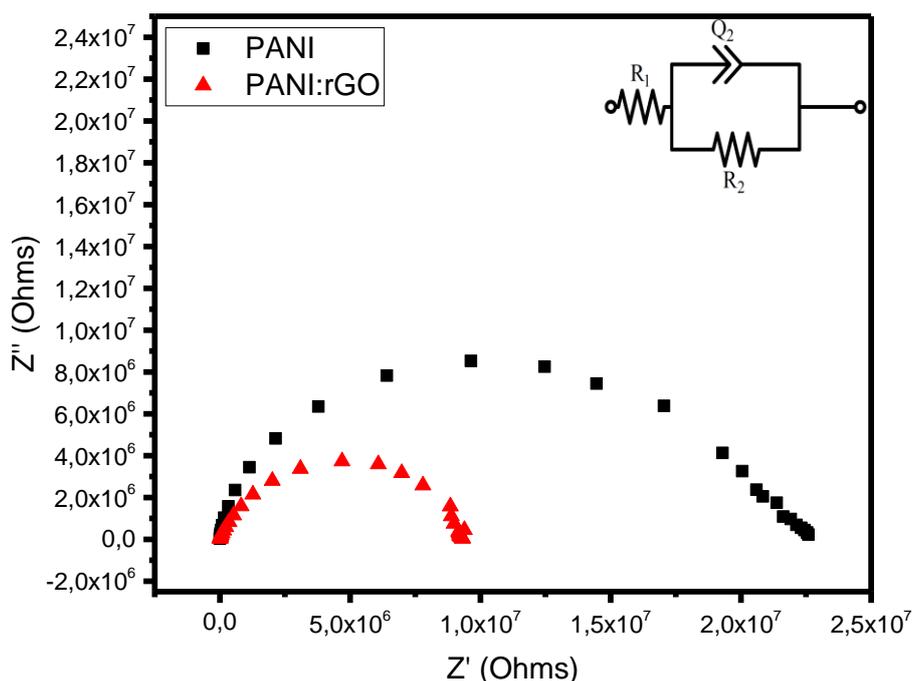
4.11 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Para analisar as interfaces dos dispositivos confeccionados, medidas de espectroscopia de impedância foram utilizadas. Um sinal alternado de amplitude 10 mV foi aplicado as amostras para valores de frequência variando entre 1 Hz à 10 MHz.

Desta medida, obtém-se o gráfico de Nyquist, que refere-se a um gráfico que relaciona as partes real e imaginária da impedância do dispositivo em função da frequência o qual foi utilizado para determinar os parâmetros elétricos dos dispositivos. O gráfico entre Z' e Z'' está representado pela Figura 52, onde se observam dois semicírculos para ambas as respostas dos filmes de PANI e PANI-OGr. Este padrão levantado implica que o processo de condução eletrônica possui uma grande influência na resposta do dispositivo.

Com a adição de OGr à polianilina, nota-se uma redução na área total do gráfico, o que indica uma redução no valor da resistência de transferência de carga (R_{ct}) da camada quando adicionado o óxido de grafeno reduzido. A R_{ct} dos filmes de polianilina apresentou um valor de 22,61 $M\Omega$ enquanto o composto exibiu um valor de 9,31 $M\Omega$, uma redução de 58,82% do valor inicial, o que indica que o óxido de grafeno reduzido criou, de fato, caminhos que facilitam a transferência dos portadores de carga pela matriz da PANI devido às suas altas propriedades eletrônicas.

Figura 52 – Gráfico de Nyquist para ambos os dispositivos.



Fonte: autoria própria (2019).

Ainda analisando o gráfico de Nyquist obtido, é possível assimilar estas respostas obtidas com um dado circuito equivalente. Este formato de semicírculo pode ser associado a um circuito RC em paralelo, onde o elemento capacitivo deste modelo pode ser modificado para um capacitor imperfeito, ou seja, um elemento constante de fase (CPE).

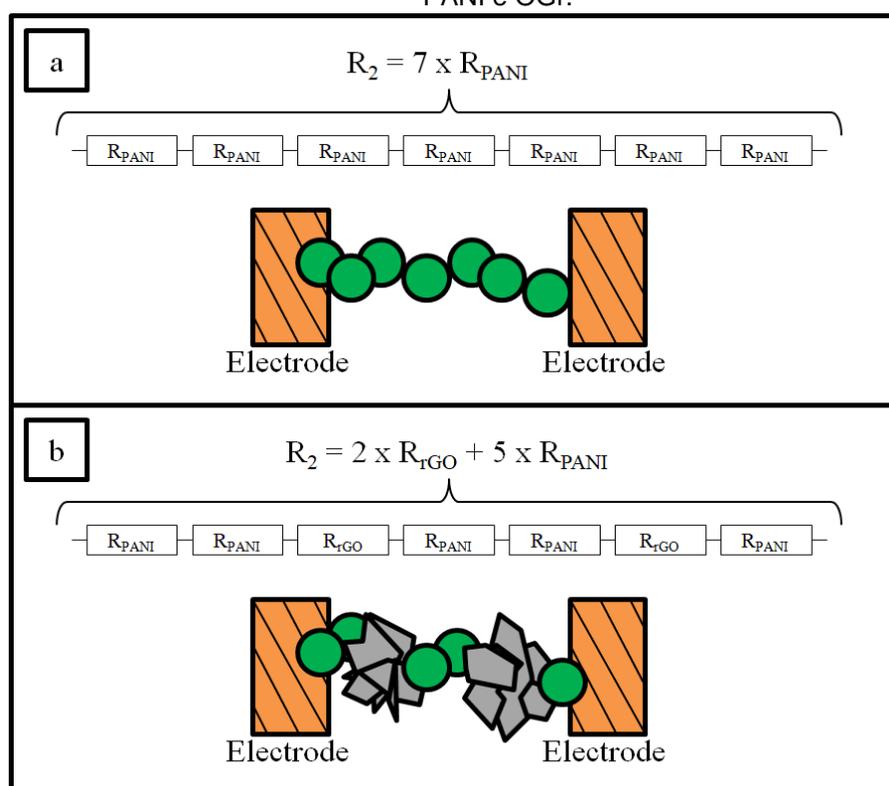
Para este circuito equivalente, em muitos casos é usual a alocação de um resistor R_1 em série com o elemento RC em paralelo, representado pelo *inset* da Figura 52. Este elemento resistivo representa a influência das resistências de contato no funcionamento do dispositivo. Para este trabalho, analisando as respostas obtidas, observa-se que em ambos os casos, tanto a polianilina como o composto, as respostas intersectam o eixo da parte real da impedância, o que indica que não há a influência das resistências de contato na resposta dos dispositivos confeccionados logo, R_1 pode ser desconsiderado.

Utilizando os dados experimentais, foi realizado um ajuste de curva com base no circuito equivalente RC para levantar os valores de cada elemento. O elemento constante de fase, Q_2 , representa um elemento capacitivo da dupla camada elétrica presente no sistema devido a distribuição não uniforme de um material condutor, neste caso a PANI e PANI-OG_r, em um meio menos condutor,

neste caso o substrato de FR-1. Isto corrobora com as imagens de MEV e AFM discutidas anteriormente, onde uma estrutura totalmente amorfa é observada.

Em paralelo com CPE, R_2 representa a resistência equivalente dos canais de PANI e PANI-OGr. Como observado nas imagens de MEV, as partículas de polianilina estão ancoradas umas nas outras devido ao efeito plastificante do solvente utilizado para dispersá-las, o NMP. Logo, pode-se interpretar R_2 como sendo a resistência total de uma sequência de resistências R_{PANI} conectadas em série, onde cada R_{PANI} representa a resistência de uma partícula do polímero, Figura 53 (a). Ao adicionar OGr na matriz do polímero, pode-se assumir o mesmo comportamento de R_2 para os filmes contendo apenas PANI porém, algumas partículas de polianilina são substituídas por aglomerados de OGr com um valor de resistência R_{tGO} , Figura 53 (b), o que acarreta em uma alteração no valor de R_2 .

Figura 53 – Proposta de circuito equivalente dos canais formados por polianilina e o compósito entre PANI e OGr.



Fonte: autoria própria (2019).

4.12 MOBILIDADE DOS PORTADORES DE CARGA

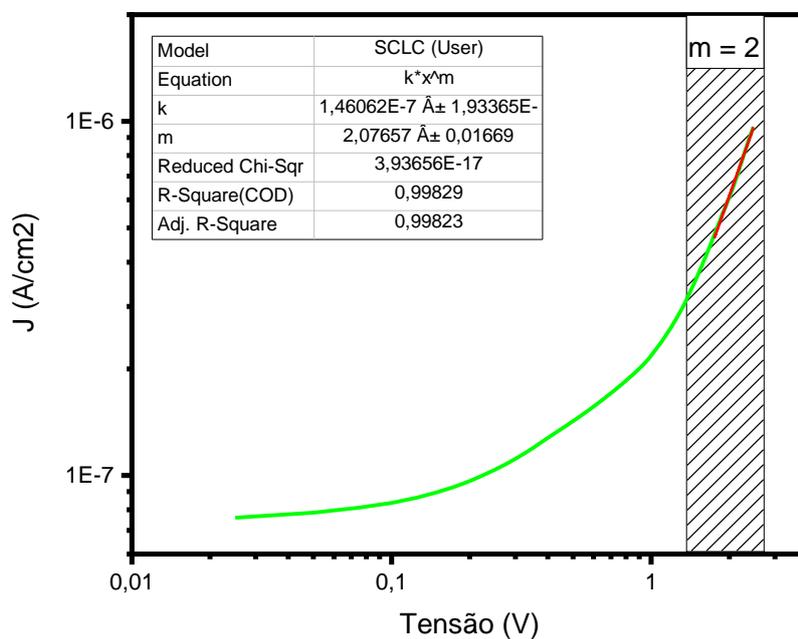
Para levantar a influência da adição de óxido de grafeno reduzido na mobilidade dos portadores de carga do dispositivo, uma arquitetura vertical que permitisse apenas a passagem de um tipo de portador foi elaborada.

Sob um substrato de PET, camadas de ITO/PANI/Al e ITO/PANI-OG_r/Al foram sanduichadas para formar uma arquitetura que permitisse apenas a passagem de buracos, onde as camadas do polímero e do compósito foram depositadas por *spin-coating* a uma velocidade angular de 1.500 rpm. Após a montagem do dispositivo, uma varredura de tensões foi aplicada nos contatos de ITO e Al e a corrente obtida foi monitorada para o dispositivo de PANI, Figura 54, e o compósito, Figura 55. Uma resposta de caráter retificadora foi observada onde, analisando a densidade de corrente em função da tensão aplicada em escala logarítmica, observa-se que para valores baixos de campo elétrico aplicado (< 1 V) o dispositivo opera sob um regime de condução ôhmico. Para valores mais elevados de tensão, este comportamento perde sua linearidade entrando no regime de SCLC. Em 2,1 V, ambos os dispositivos exibiram uma relação de $J \propto V^2$, o que indica que o transporte de corrente está sob o regime de corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas.

Para este regime, é possível utilizar o modelo proposto por Mott-Gurney para modelar o comportamento da densidade de corrente em função de um campo elétrico aplicada segundo a Eq.(4.19).

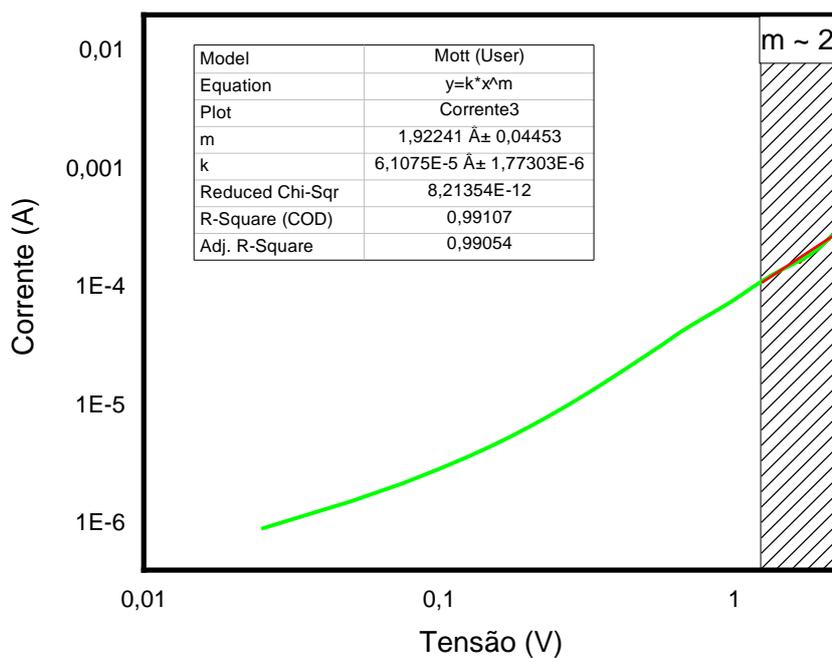
Analisando o gráfico de capacitância de ambos os dispositivos em função da variação da frequência obtido durante o estudo de espectroscopia de impedância, Seção 4.11, observa-se que para altas frequências, ambas as amostras apresentam um mesmo valor de capacitância. Enquanto para baixas frequência a capacitância obtida no ensaio sofre a influência de diversos fatores como as interfaces criadas pelo OGr e PANI, para altos valores estas interfaces perdem sua influência no valor lido e apenas representa a grandeza referente ao filme.

Figura 54 – Densidade de corrente em função da variação de tensão aplicada no dispositivo de ITO/PANI/Al em arquitetura vertical



Fonte: autoria própria (2019).

Figura 55 – Densidade de corrente em função da variação de tensão aplicada no dispositivo de ITO/PANI-OGr/Al em arquitetura vertical



Fonte: autoria própria (2019).

Como o valor de capacitância é igual para ambas as amostras, é possível assumir que ambos os dispositivos possuem uma camada ativa com o mesmo valor de constante dielétrica, ϵ_r . Com isto em mente, quando igualando a equação (4.19) para os dispositivos de PANI e PANI-OG_r, constatou-se que a mobilidade do filme do composto sofreu um aumento de 2064,21 vezes em relação ao filmes de apenas polianilina.

4.13 ESTABILIDADE E TRATAMENTO DOS SENSORES

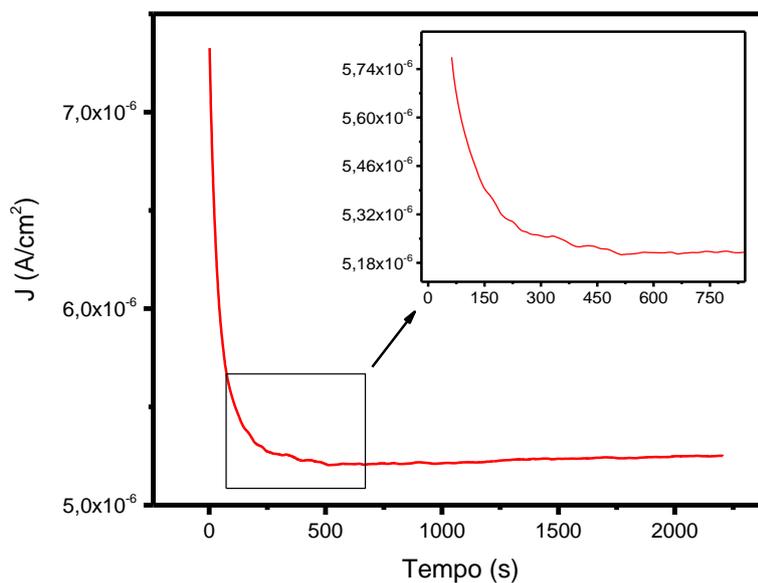
Um fator essencial para avaliar a viabilidade de implementação dos sensores para fins comerciais é se eles, de fato, são estáveis em um ambiente aberto. Não é desejado que eles sofram grandes alterações em seus valores nominais ao longo do tempo, o que pode acarretar em erros nos diagnósticos como, por exemplo, falsos alarmes.

Com isto em mente, foi avaliado o comportamento do sensor ao longo do tempo em um ambiente aberto e não controlado, sem a introdução proposital do analito. Com base nos dados obtidos, foi elaborado o gráfico representado pela Figura 56, que ilustra o comportamento do dispositivo ao longo do tempo mantido sob uma polarização de 0,15 V. Nele, nota-se que o dispositivo necessitou de aproximadamente 470 segundos para atingir uma variação ΔJ , em função do tempo, próxima a zero, que representa o momento em que o sensor estabiliza.

Outro ponto observado durante a confecção dos dispositivos foi que estes necessitam de uma fase de tratamento, com NH₃, antes de estarem aptos a realizar, de fato, as medições de maneira precisa. A Figura 57 ilustra o comportamento do sensor durante a transição entre as fases de tratamento e medição, onde nota-se que, ao introduzir pela primeira vez 600 ppm de amônia à câmara contendo o sensor, ocorre uma redução na densidade de corrente do dispositivo porém, ao retirar o dispositivo do ambiente contendo o analito, nota-se que este não retorna ao seu valor inicial.

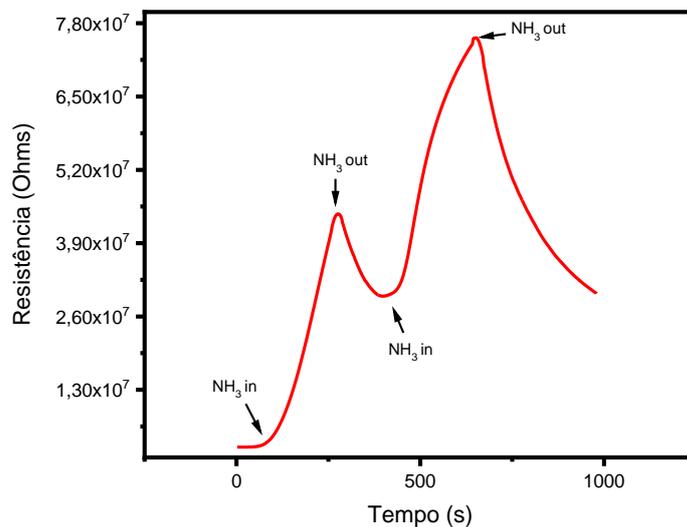
A Figura 58 ilustra o comportamento do dispositivo ao longo de fases distintas da rotina de testes onde nota-se que este possui boa estabilidade tanto em um ambiente aberto como em um ambiente com uma umidade relativa do ar maior.

Figura 56 – Comportamento do dispositivo, ao longo do tempo, quando aplicado um campo elétrico constante em seus terminais.



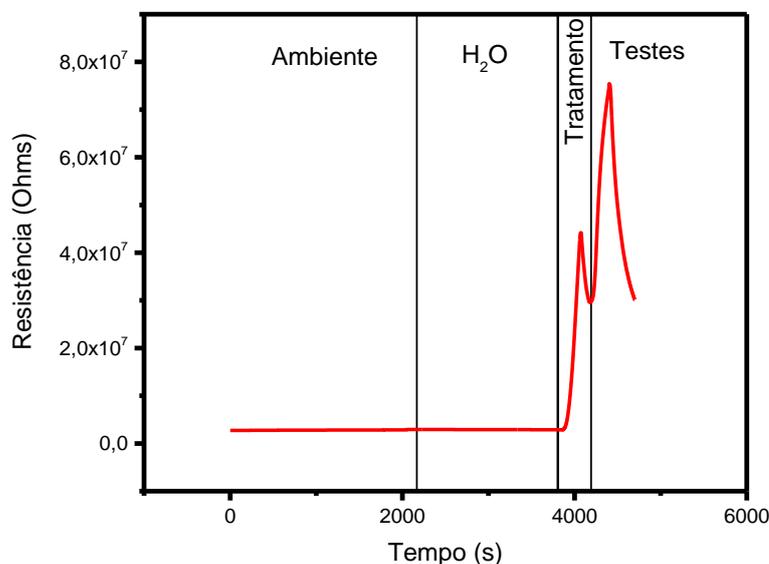
Fonte: autoria própria (2019).

Figura 57 – Gráfico ilustrando o momento de transição entre o tratamento do sensor com hidróxido de amônio e a fase de testes com os dispositivos. Este tratamento é necessário para que o sensor consiga atingir um valor de resistência estável para que se inicie a fase de testes.



Fonte: autoria própria (2019).

Figura 58 – Representação do comportamento do dispositivo ao longo de diferentes etapas de testes



Fonte: autoria própria (2019).

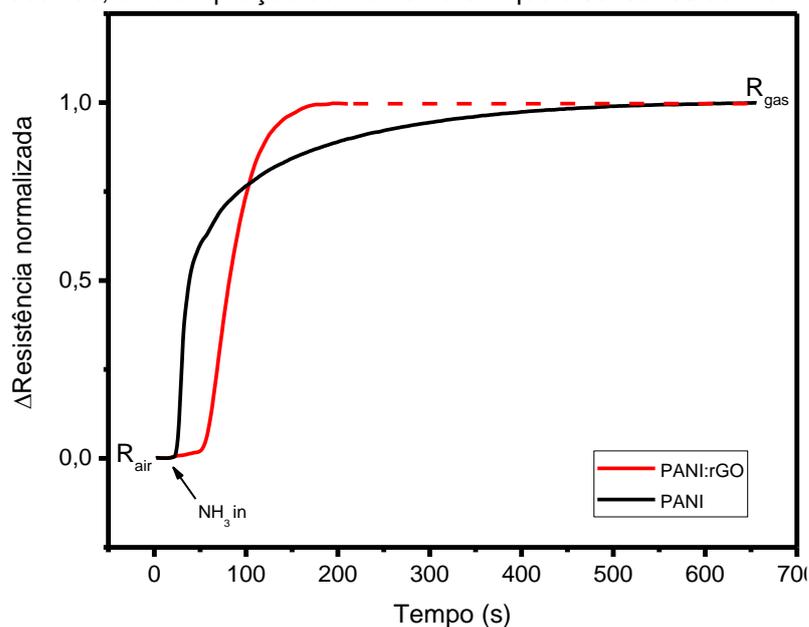
4.14 TEMPO DE RESPOSTA, REGENERAÇÃO E REPETIBILIDADE

Para avaliar os tempos de resposta, regeneração e repetibilidade dos dispositivos com base nos filmes de polianilina e no composto deste em conjunto com óxido de grafeno reduzido, foram realizados testes, em temperatura ambiente, inserindo na câmara de análise uma concentração de 600 ppm de NH₃.

Com base na Figura 59, R_{air} representa o valor da resistência do dispositivo quando exposto ao ambiente sem a presença de amônia, enquanto R_{gas} diz respeito ao valor de resistência do filme de polianilina quando exposto ao gás em análise, no momento em que a derivada da resistência é próxima a 0.

O tempo de resposta do dispositivo foi adotado como sendo o tempo necessário para que o sensor atinja a variação entre 10% até 90% do valor entre R_{air} e R_{gas} , onde esta janela foi determinada devido ao sensor apresentar uma variação abrupta no início da exposição ao analito e possui uma mínima variação de valores quando próximo ao novo estado de equilíbrio.

Figura 59 – Tempo de resposta do sensor ao introduzir 600 ppm de NH_3 no ambiente. Em tamanho reduzido, uma ampliação do momento em que o sensor estabiliza.



Fonte: autoria própria (2019).

Quando NH_3 é inserido no ambiente de testes, as suas partículas começam a serem adsorbidas na camada sensível do dispositivo. Neste exato momento, para os sensores que contém apenas polianilina em sua camada ativa, um processo de adsorção química se inicia e as partículas de amônia interagem com o polímero através da remoção dos prótons H^+ dos átomos dos nitrogênios iminos presentes na cadeia da PANI, criando o íon amônio energeticamente favorável, NH_4^+ . Este processo, conhecido como a desprotonação da polianilina, causa uma redução abrupta na condutividade do polímero resultante da transição do estado de sal esmeraldina da PANI para sua forma isolante, a base esmeraldina.

De maneira similar, para os dispositivos com camada sensível de PANI-OG_r, o processo de adsorção química também ocorre na cadeia do polímero porém, uma segunda reação ocorre em paralelo, a adsorção física das partículas de amônia nos aglomerados de OGr. Neste processo secundário, o óxido de grafeno reduzido, um material tipo-p em temperatura ambiente, sofre uma redução no número de portadores de carga de sua corrente uma vez que NH_3 é um elemento doador de elétrons, o que resulta em um decréscimo na concentração de buracos total que fluem pela camada transdutora do sensor.

Para os filmes contendo apenas polianilina um tempo de resposta de 189,25 segundos foi observado enquanto para a camada mista entre PANI e OGr uma

redução de 49,13% em relação à camada puramente de polianilina foi obtida, $\Delta R = 96,27$ segundos. Esta redução no tempo total de resposta pode ser atribuída à adição do óxido de grafeno reduzido à matriz do polímero o que indica que o processo de adsorção física ocorre em uma janela de tempo menor que o processo de adsorção química. Enquanto alguns sítios de PANI em seu estado de sal esmeraldina ainda estão passando pelo processo de desprotonação, a redução do número de portadores de carga na interface entre o grafeno e amônia já ocorreu por completo, criando um aumento mais significativo em uma janela de tempo menor.

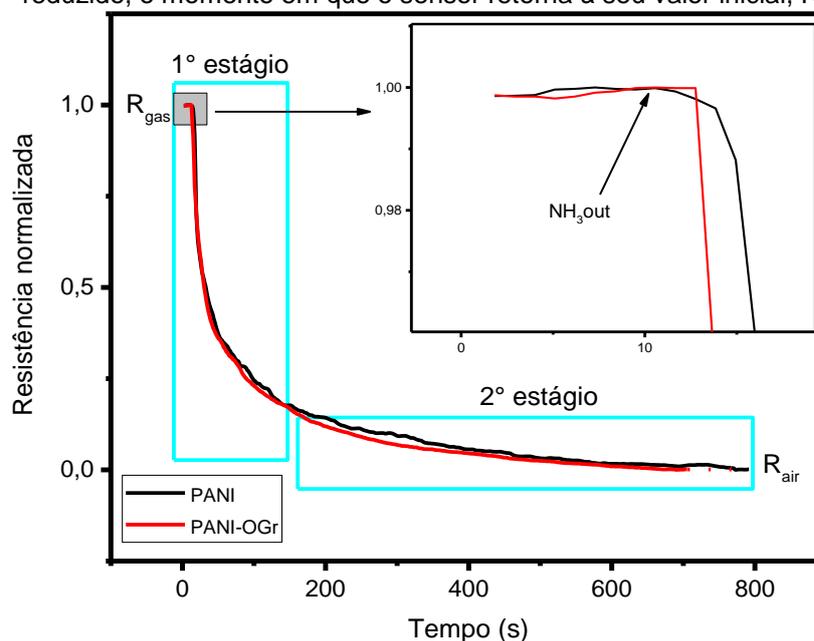
O comportamento de regeneração dos dispositivos também foi estudado, Figura 60. Para fornecer uma atmosfera livre de qualquer traço do analito, a parte inferior da câmara de gás foi retirada. Quando em um ambiente aberto, as partículas de NH_3 começaram a se desorver da superfície da camada sensível do dispositivo. Neste instante, para os dispositivos compostos puramente de PANI, as moléculas de amônia se desanexam do filme de polianilina e volatizam, e a reação tende para a esquerda, alterando o estado do polímero de base esmeraldina para sal esmeraldina. Esta conversão resulta em um decréscimo da resistência que obedece um comportamento logarítmico.

Durante a etapa de regeneração, é possível ramificá-la em duas fases distintas. A primeira tem início no instante em que o sensor entra em contato com um ambiente de traços do analito onde a maior variação no sinal é observada. Nesta primeira janela, cerca de 70% da mudança total da variação ΔR acontece. A segunda etapa ocorre de maneira mais lenta, quando comparada com a primeira fase de regeneração, e ela ocorre até que o dispositivo alcance a sua estabilidade em ar.

Para os filmes de polianilina, um tempo de regeneração de 68,92 segundos foi registrado durante a primeira janela de regeneração do dispositivo enquanto para a segunda etapa ocorreu em 696,85 segundos. Em contra partida para os filmes de PANI-OG_r, a primeira etapa levou um total de 62,35 segundos para ocorrer enquanto a segunda fase deste processo necessitou de 616,99 segundos.

Somando ambas as janelas de tempo obtidas experimentalmente, nota-se uma redução de 11,28% no tempo total do processo de regeneração dos sensores quando óxido de grafeno reduzido foi adicionado à matriz do polímero. Esta etapa, que antes da adição de OG_r levava um total de 765,76 segundos para ocorrer, após a adição do grafeno decaiu para 679,34 segundos.

Figura 60 –Tempo de recuperação do sensor após a sua exposição à 600 ppm de NH_3 . Em tamanho reduzido, o momento em que o sensor retorna à seu valor inicial, R_a .



Fonte: autoria própria (2019).

Comparando o desempenho de ambos os dispositivos, Tabela 5, nota-se que a adição de OGr contribuiu para uma regeneração mais rápida dos sensores, principalmente na primeira janela do processo, o que indica que o processo de remoção das partículas fisicamente adsorvidas pelas folhas de grafeno reage de forma mais rápida que as partículas quimicamente adsorvidas pela camada de PANI-OGGr.

Outro fator importante, que foi estudado neste trabalho, foi a reversibilidade do dispositivo, Figura 61. Esta é a capacidade de o dispositivo voltar para seus valores nominais após múltiplos ciclos em contato com o analito. É desejado para um sensor que este consiga retornar à sua linha base após o contato com o elemento alvo. Analisando os resultados obtidos para os dispositivos contendo apenas polianilina, nota-se que surge uma tendência linear gerada após cada ciclo de medidas, o que sugere a ocorrência de “danos” permanentes na cadeia da PANI causados pelo processo de adsorção/dessorção química. Uma porcentagem dos sítios disponíveis para o processo de protonação/desprotonação do polímero sofre perdas permanentes em sua capacidade de ligar-se com os prótons H^+ devido a retenção de cátions de amônio na área do filme fino. Em contrapartida para os dispositivos contendo óxido de grafeno reduzido, estes se mostraram capazes de

retornar para a linha base sem exibir qualquer tipo de indício de danos à camada ativa do sensor.

Tabela 5: Comparativo entre os dispositivos de PANI e PANI-OGr

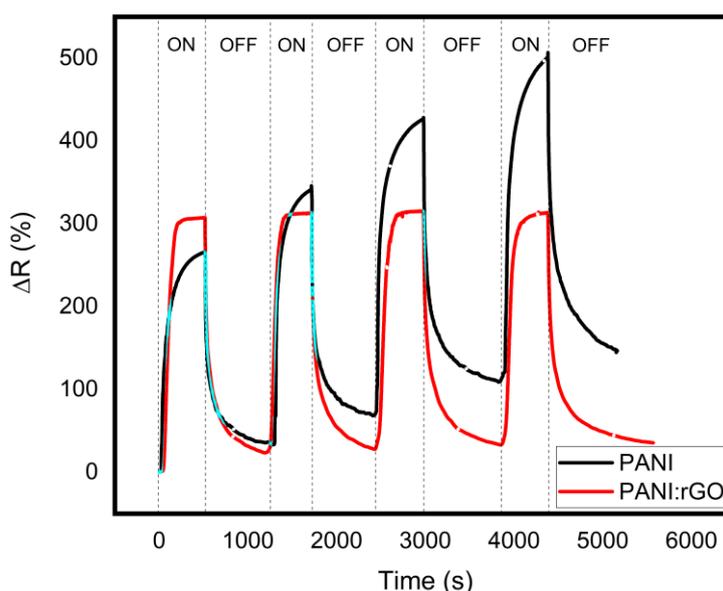
		PANI	PANI-OGr
Tempo de resposta (s)		189,25	96,27
Tempo de regeneração (s)	1° estágio	68,92	62,35
	2° estágio	696,85	616,99
Tempo de recuperação total		765,76	679,34

Fonte: o autor, 2019.

4.15 CURVA DE CALIBRAÇÃO E TEMPO DE VIDA ÚTIL

As curvas de calibração de ambos os dispositivos foram determinadas para uma faixa entre 6 a 96 ppm de NH_3 . Este gráfico ilustra a relação entre magnitude da resposta do dispositivo para uma determinada quantidade de analito no ambiente. Uma curva de calibração bem projetada é fundamental para atingir uma alta excelência em metodologia analítica.

Figura 61 – Comportamento do sensor de PANI à múltiplos ciclos de testes com 600 ppm de NH_3 .



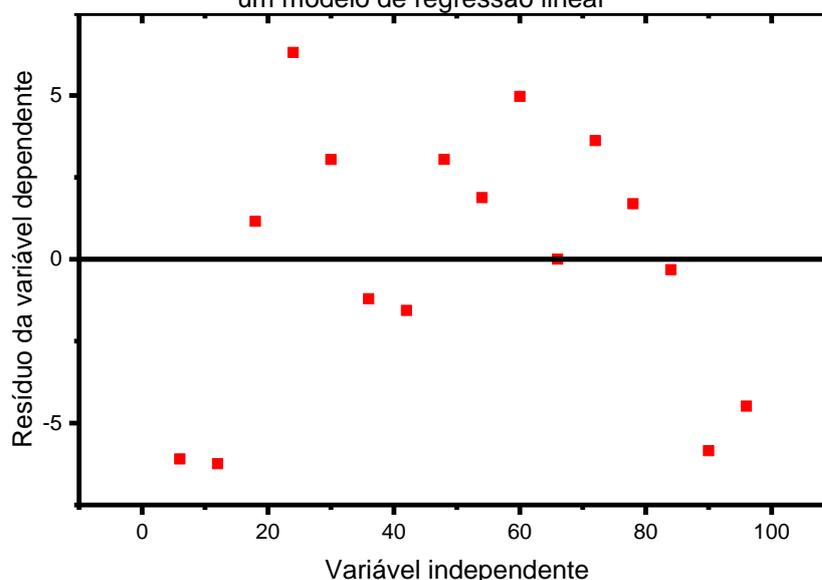
Fonte: autoria própria (2019).

O modelo mais simples de uma curva de calibração é o que relaciona X, uma variável cujo os valores são conhecidos e sem erro, e Y, também conhecida, porém com um dado erro, na forma $Y = aX + b$, onde a é o coeficiente angular da curva obtida e b é o ponto de intersecção desta no eixo x.

Ao realizar o ajuste dos dados experimentais, observa-se que os *plots* residuais dos dados ajustados, Figura 62 e Figura 63, apresentam um comportamento totalmente aleatório e sem nenhuma tendência ou padrão evidente, o que indica que os valores obtidos não apresentaram nenhum problema com o modelo de regressão linear proposto.

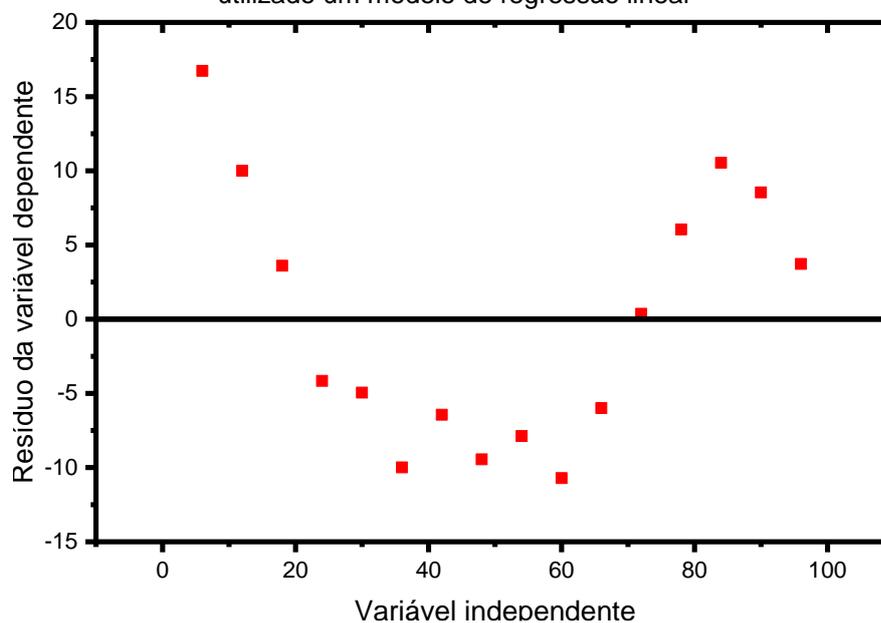
Outro ponto crucial para verificar se o modelo proposto para o arranjo de dados está de acordo, é através da avaliação do coeficiente de determinação, R-square, na qual é uma relação entre um modelo estatístico proposto e os valores obtidos experimentalmente. R-square varia entre 0 à 1 e indica o quão próximo o modelo sugerido consegue explicar os valores observados. Para os dispositivos contendo apenas polianilina, um R-square equivalente à 0,99118 (ou 99,12%) foi calculado, enquanto para o composto entre PANI e OGr se obteve 0,98848 (ou 98,85%). Ambos os arranjos de dados exibiram valores do coeficiente de determinação próximos a 1, o que confirma, junto às análises do *plot* residual, que o modelo $Y = aX + b$ é adequado para este dispositivo.

Figura 62 – Plot residual proveniente da curva de calibração, do dispositivo de PANI, quando utilizado um modelo de regressão linear



Fonte: autoria própria (2019).

Figura 63 – Plot residual proveniente da curva de calibração, do dispositivo de PANI-OGr, quando utilizado um modelo de regressão linear



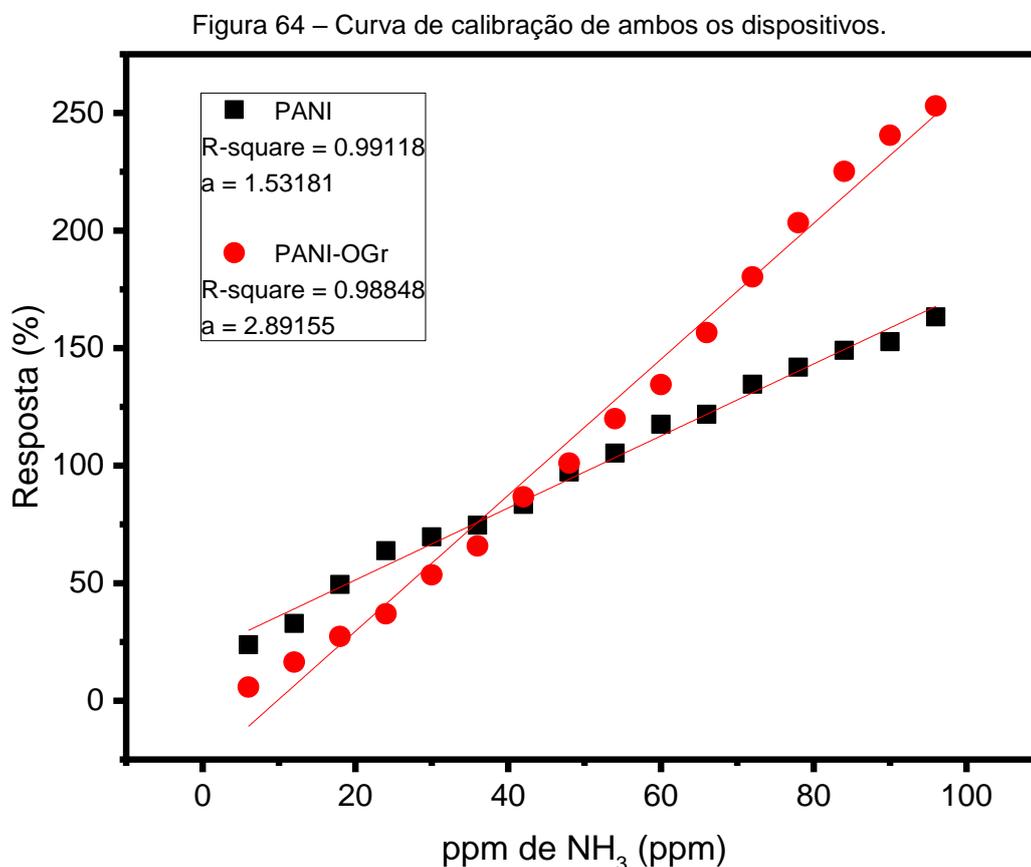
Fonte: autoria própria (2019).

Os valores dos coeficientes angulares das curvas obtidas também foram obtidos, Figura 64. Enquanto os dispositivos com camada ativa apenas de PANI exibiram $a = 1,532$; uma curva mais íngreme foi observada para a camada de PANI-OGr, com um $a = 2,891$. Para curvas de calibração que obedecem modelos lineares, o coeficiente angular pode ser utilizado como uma métrica de sensibilidade, onde este representa o quão grande é a variação do sinal elétrico quando uma determinada quantidade de analito é inserida. Um coeficiente angular elevado indica uma maior sensibilidade do dispositivo, o que resulta em leituras mais distintas entre concentrações muito próximas umas das outras do elemento alvo. A Tabela 6 representa um comparativo do desempenho do dispositivo apresentado neste trabalho em relação a outros presentes na literatura.

Avaliar o comportamento do dispositivo ao longo de um extenso período de tempo é fundamental para que este possa ser aplicado em escala comercial, logo, investigar o comportamento do material que compõe a camada ativa do sensor é de extrema importância para prever se ocorrem perdas em desempenho do instrumento ou até mesmo se este se torna inoperante.

Com isto em mente, foi selecionado um dispositivo de camada ativa composta por polianilina e óxido de grafeno reduzido, previamente testado, e seu

comportamento, quando exposto à 600 ppm de NH_3 , foi monitorado ao longo de dois meses com uma periodicidade diária de medições.



Fonte: autoria própria (2019).

Tabela 6: Comparativo com outros dispositivos presentes na literatura à temperatura ambiente.

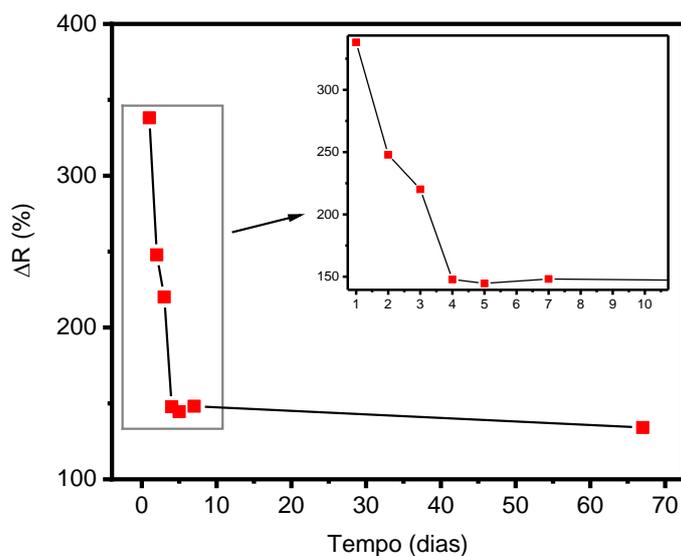
Autores	S para 100 ppm NH_3 (%)	Janela de detecção (ppm)	Material	Referência
Dehsari <i>et al.</i>	17	1-1000	CuTSPc@3D-(N)GF	(DEHSARI <i>et al.</i> , 2015)
Seekaew <i>et al.</i>	7	1-1000	Grafeno-PEDOT:PSS	(SEEKAEW <i>et al.</i> , 2014)
Kumar <i>et al.</i>	17	5-1000	Polianilina	(KUMAR <i>et al.</i> , 2017)
Bai <i>et al.</i>	29	10-100	Polianilina@ SnO_2	(BAI <i>et al.</i> , 2016)
Patil <i>et al.</i>	90	1-100	Cobre NP e PANI	(B. KONDAWAR <i>et al.</i> , 2012)
Wu <i>et al.</i>	3,5	0-6400	Grafeno/polianilina	(WU <i>et al.</i> , 2013)
Bai <i>et al.</i>	350	10-100	Grafeno-polianilina	(BAI <i>et al.</i> , 2015)
Este trabalho	250	5-100	PANI-OG	-

Fonte: autoria própria, 2020.

A Figura 65 representa o gráfico obtido da sensibilidade do sensor para 600 ppm de amônia em função dos diferentes dias em que a bateria de testes foi realizada. Inicialmente, o sensor apresentou uma resposta de 300% da variação relativa de sua resistência logo após sua confecção, este valor inicial obtido sofreu uma redução gradual ao longo da primeira semana de testes e, após esta janela de tempo, apresentou uma sensibilidade estável em torno de 130%.

Este comportamento observado indica que o sensor é capaz de detectar o analito dias após sua confecção. Embora os valores de sensibilidade sofram uma grande variação ao longo da primeira semana de vida do dispositivo, esta variação é reduzida para as seguintes semanas e o compósito é capaz de ainda diagnosticar a presença do analito no ambiente.

Figura 65 – Comportamento da magnitude da resposta do dispositivo ao longo de dias após sua fabricação.



Fonte: autoria própria (2019).

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, sensores com base em polianilina e PANI-OGr foram confeccionados para monitorar a presença de NH_3 em temperatura ambiente. O objetivo desta pesquisa era averiguar a influência da adição do óxido de grafeno reduzido no desempenho do dispositivo e quais suas influências nas características ópticas, físicas e elétricas da camada.

Quando adicionado OGr à matriz do polímero, percebe-se que houve alterações nas características ópticas da camada, como observado pelas medidas de espectroscopia de absorvância na região do ultravioleta e visível, onde um deslocamento para o vermelho foi observado, sugerindo uma redução no *gap* de energia óptico do material, tal ocorrido, foi confirmado através do *Tauc-plot* dos dados experimentais onde um deslocamento de 0,13 eV foi obtido.

Com a introdução do óxido de grafeno reduzido à camada observou-se, também, uma melhora nas características elétricas do dispositivo como redução nos valores de resistência de folha, na resistência de transferência de carga da camada e um aumento da mobilidade dos portadores de carga majoritários do dispositivo.

O dispositivo confeccionado a partir do compósito exibiu um bom desempenho, quando comparado com o dispositivo base de apenas polianilina, com uma redução no tempo de resposta e um aumento do coeficiente angular da curva de calibração. Enquanto a camada de PANI apresentou uma tendência linear após múltiplos ciclos de testes, o compósito demonstrou ser capaz de retornar a sua linha base, o que sugere que os danos sofridos, após cada ciclo, foram minimizados.

Quando comparado com outros trabalhos presentes na literatura, o compósito apresentou uma alta sensibilidade à 100 ppm de NH_3 em relação a outros materiais utilizados para o monitoramento deste analito. Bem como demonstrou ser capaz de detectar amônia dias após sua confecção, exibindo uma boa resposta ao analito dois meses após a montagem do mesmo.

Este trabalho demonstrou a factibilidade de criação de um dispositivo para monitorar amônia, sob temperatura ambiente, fazendo uso de um substrato de FR-1 com um arranjo de eletrodos feitos de cobre. Além do uso deste material, de fácil acesso e de baixo custo, quando comparado com os materiais usuais presentes na

literatura, foi utilizado o óxido de grafeno reduzido aliado à polianilina para que as propriedades do dispositivo fossem melhoradas.

Em resumo, os dispositivos de PANI-OG_r fabricados neste trabalho apresentaram um tempo de resposta de 96,27 segundos para 600 ppm de NH₃, com um tempo de regeneração total de 679,34 segundos e a capacidade de retornar a linha base do dispositivo após múltiplos ciclos de análises. Estes demonstraram ser competitivos com outros dispositivos presentes na literatura quando comparado sua sensibilidade a 100 ppm de NH₃ com outros sensores. Um ponto a ser destacado é o baixo custo dos materiais aplicados na presente arquitetura, que não possuem elevados custos, uma vez que boa parte dos sensores publicados na literatura usam metais como ouro, prata e platina como eletrodos o que acaba, em muitos casos, impedindo sua produção em grande escala.

REFERÊNCIAS

- AFZAL, A. B. et al. Dielectric and impedance studies of DBSA doped polyaniline/PVC composites. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 2, p. 601–606, 2010.
- ALBUQUERQUE, J. E. et al. Simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. **Synthetic Metals**, v. 113, n. 1, p. 19–22, 2000.
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J.; KEELER, J. **Physical Chemistry**. 11. ed. [s.l.] Oxford University Press, 2018.
- B. KONDAWAR, S. et al. Conductive Polyaniline-tin Oxide Nanocomposites For Ammonia Sensor. **Advanced Materials Letters**, v. 3, n. 5, p. 393–398, 1 nov. 2012.
- BAI, H.; SHI, G. Gas sensors based on conducting polymers. **Sensors**, v. 7, n. 3, p. 267–307, 2007.
- BAI, S. et al. Ultrasensitive room temperature NH₃ sensor based on a graphene–polyaniline hybrid loaded on PET thin film. **Chemical Communications**, v. 51, n. 35, p. 7524–7527, 2015.
- BAI, S. et al. Polyaniline@SnO₂ heterojunction loading on flexible PET thin film for detection of NH₃ at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 226, p. 540–547, abr. 2016.
- BANERJEE, S.; KUMAR, A. Swift heavy ion irradiation induced modifications in the optical band gap and Urbach's tail in polyaniline nanofibers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 269, n. 23, p. 2798–2806, 2011.
- BIN MOHD YUSOFF, A. R.; DA SILVA, W. J.; SCHNEIDER, F. K. Understanding the pH-dependent behaviour of graphene oxide aqueous solutions on organic photovoltaic performance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 194, p. 62–66, jun. 2019.
- BOHR, N. LXXIII. On the constitution of atoms and molecules. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 26, n. 155, p. 857–875, 8 nov. 1913.
- CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. [s.l.] Artliber, 2004.
- CHEN, S. A.; LEE, H. T. Polyaniline Plasticized with 1-Methyl-2-pyrrolidone: Structure and Doping Behavior. **Macromolecules**, v. 26, n. 13, p. 3254–3261, 1993.
- CRONE, B. K. et al. Charge injection and transport in single-layer organic light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 21, p. 3162–3164, 1998.
- CROWLEY, K. et al. Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet-printed polyaniline nanoparticles. **Talanta**, v. 77, n. 2, p. 710–717, 2008.
- DEHSARI, H. S. et al. Copper(ii) phthalocyanine supported on a three-dimensional nitrogen-doped graphene/PEDOT-PSS nanocomposite as a highly selective and sensitive sensor for ammonia detection at room temperature. **RSC Advances**, v. 5, n. 97, p. 79729–79737, 2015.

EHRET, R. et al. Monitoring of cellular behaviour by impedance measurements on interdigitated electrode structures. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 12, n. 1, p. 29–41, jan. 1997.

EISING, M. **Dispositivos sensores de gases baseados no compósito de carbono/polianilina**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2014.

ERISMAN, J. Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 11, p. 1913–1922, abr. 2001.

FRATODDI, I. et al. Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 220, p. 534–548, 2015.

GAO, Y. et al. Polyaniline Nanotubes Prepared Using Fiber Mats Membrane as the Template and their Gas-response Behavior. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 22, p. 8215–8222, 7 jun. 2008.

GHAUCH, A. Quantitative measurements of ammonium, hydrogenophosphate and Cu(II) by diffuse reflectance spectrometry. **Talanta**, v. 48, n. 2, p. 385–392, fev. 1999.

GOSH, M. et al. Hopping transport in HCl doped conducting polyaniline. **Physics Letters A**, v. 260, n. 1–2, p. 138–148, set. 1999.

HIRATA, M.; SUN, L. Characteristics of an organic semiconductor polyaniline film as a sensor for NH₃ gas. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 40, n. 2, p. 159–163, fev. 1994.

HU, N. et al. Ultrafast and sensitive room temperature NH₃ gas sensors based on chemically reduced graphene oxide. **Nanotechnology**, v. 25, n. 2, p. 025502, 17 jan. 2014.

HUANG, J. et al. Polyaniline Nanofibers : Facile Synthesis and Chemical Sensors. p. 314–315, 2003.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

IMAWAN, C. et al. Gas-sensing characteristics of modified-MoO₃ thin films using Ti-overlayers for NH₃ gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 64, n. 1–3, p. 193–197, jun. 2000.

KEARNEY, D. J.; HUBBARD, T.; PUTNAM, D. Breath Ammonia Measurement in Helicobacter pylori Infection. **Digestive Diseases and Sciences**, v. 47, n. 11, p. 2523–2530, 2002.

KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 4, p. 394–412, 2009.

KRISHNA, J. B. M. et al. Influence of traps on charge transport in metal ion doped polyaniline. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 11, 2009.

KRUPRIYANOV, L. Y. **Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies**. [s.l.] Elsevier Science, 1996.

KUKLA, A. L.; SHIRSHOV, Y. M.; PILETSKY, S. A. Ammonia sensors based on

sensitive polyaniline films. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 37, n. 3, p. 135–140, 1996.

KUMAR, L. et al. Flexible room temperature ammonia sensor based on polyaniline. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 408–416, mar. 2017.

LÄHDESMÄKI, I. Interferences in a polypyrrole-based amperometric ammonia sensor. **Talanta**, v. 52, n. 2, p. 269–275, 21 jun. 2000.

LEE, Y.-S. et al. Visible optical sensing of ammonia based on polyaniline film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 93, n. 1–3, p. 148–152, ago. 2003.

LIU, C. et al. Enhanced ammonia-sensing properties of PANI-TiO₂-Au ternary self-assembly nanocomposite thin film at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 246, p. 85–95, jul. 2017.

LIU, H. et al. Polymeric nanowire chemical sensor. **Nano Letters**, v. 4, n. 4, p. 671–675, 2004.

LUNDSTRÖM, I. et al. Catalytic metals and field-effect devices—a useful combination. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 1, n. 1–6, p. 15–20, jan. 1990.

MACDIARMID, A. G. et al. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 18, n. 1–3, p. 285–290, fev. 1987.

MADOU, M. J.; MORRISON, S. R. **Chemical Sensing with Solid State Devices**. [s.l.: s.n.].

MAILHE-RANDOLPH, C.; DESILVESTRO, J. Morphology of electropolymerized aniline films modified by para-phenylenediamine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 262, n. 1–2, p. 289–295, 1989.

MASTERS, J. G. et al. Thermochromism in the insulating forms of polyaniline: Role of ring-torsional conformation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 96, n. 6, p. 4768–4778, 15 mar. 1992.

MATTOSO, L. H. C. **Polyanilines: Synthesis, structure and properties** *Quimica Nova*, 1996.

MOOS, R. et al. Selective ammonia exhaust gas sensor for automotive applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 83, n. 1–3, p. 181–189, mar. 2002.

MOUNT, G. H. et al. Measurement of atmospheric ammonia at a dairy using differential optical absorption spectroscopy in the mid-ultraviolet. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 11, p. 1799–1810, abr. 2002.

NATH, C.; KUMAR, A. Doping level dependent space charge limited conduction in polyaniline nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 9, 2012.

NORRMAN, K.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; LARSEN, N. B. Studies of spin-coated polymer films. **Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section C**, v. 101, p. 174–201, 2005.

NUSSBAUM, A. **Electronic and magnetic behavior of materials**. [s.l.] Prentice-Hall, 1967.

PANDEY, S. Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review. **Journal of Science:**

Advanced Materials and Devices, v. 1, n. 4, p. 431–453, 2016.

PAULI, W. The Connection Between Spin and Statistics. **Physical Review**, v. 58, n. 8, p. 716–722, 15 out. 1940.

PEETERS, R. et al. Open-path trace gas detection of ammonia based on cavity-enhanced absorption spectroscopy. **Applied Physics B**, v. 71, n. 2, p. 231–236, ago. 2000.

PETROBRAS. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - Amônia industrial**. [s.l: s.n.].

RODRIGUES, P. C. Síntese, caracterização e correlações estrutura/propriedades de redes mistas de polianilina/poliuretano com arquitetura molecular pré-desenhada. **Universidade Federal do Paraná**, p. 117, 2004.

SCHRODER, D. K. **Semiconductor Material and Device Characterization**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2006. v. 44

SEEKAEW, Y. et al. Low-cost and flexible printed graphene–PEDOT:PSS gas sensor for ammonia detection. **Organic Electronics**, v. 15, n. 11, p. 2971–2981, nov. 2014.

SONG, E.; CHOI, J.-W. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. **Nanomaterials**, v. 3, n. 3, p. 498–523, 2013.

SRIVASTAVA, R. K. et al. Sensing mechanism in tin oxide-based thick-film gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 21, n. 3, p. 213–218, set. 1994.

STAFSTRÖM, S. et al. Polaron lattice in highly conducting polyaniline: Theoretical and optical studies. **Physical Review Letters**, v. 59, n. 13, p. 1464–1467, 28 set. 1987.

SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices: Third Edition**. [s.l: s.n.].

TANGUY, N. R.; THOMPSON, M.; YAN, N. A review on advances in application of polyaniline for ammonia detection. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 257, p. 1044–1064, 2018.

TAUC, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **phys. stat. sol.**, v. 15, p. 627, 1966.

TIMMER, B.; OLTHUIS, W.; BERG, A. VAN DEN. Ammonia sensors and their applications—a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 107, n. 2, p. 666–677, jun. 2005.

TUAN, C. VAN et al. Electrochemical synthesis of polyaniline nanowires on Pt interdigitated microelectrode for room temperature NH₃ gas sensor application. **Current Applied Physics**, v. 12, n. 4, p. 1011–1016, 2012.

VAN GERWEN, P. et al. Nanoscaled interdigitated electrode arrays for biochemical sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 49, n. 1–2, p. 73–80, jun. 1998.

VERMA, D.; DUTTA, V. Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 106, n. 2, p. 626–631, 13 maio 2005.

VERMA, D.; DUTTA, V. Role of novel microstructure of polyaniline-CSA thin film in

ammonia sensing at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, n. 2, p. 373–376, 25 set. 2008.

VIEZBICKE, B. D. et al. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 252, n. 8, p. 1700–1710, 2015.

VIRJI, S. et al. Polyaniline nanofiber gas sensors: Examination of response mechanisms. **Nano Letters**, v. 4, n. 3, p. 491–496, 2004.

WINQUIST, F. et al. Determination of ammonia in air and aqueous samples with a gas-sensitive semiconductor capacitor. **Analytica Chimica Acta**, v. 164, p. 127–138, 1984.

WU, Z. et al. Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/polyaniline nanocomposite. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 178, p. 485–493, 2013.

ZAKRZEWSKA, K. Mixed oxides as gas sensors. **Thin Solid Films**, v. 391, n. 2, p. 229–238, jul. 2001.

ZHENG, W. et al. Experimental Evidence for Hydrogen Bonding in Polyaniline: Mechanism of Aggregate Formation and Dependency on Oxidation State. **Macromolecules**, v. 30, n. 10, p. 2953–2955, maio 1997a.

ZHENG, W. et al. Concentration Dependence of Aggregation of Polyaniline in NMP Solution and Properties of Resulting Cast Films. **Macromolecules**, v. 30, n. 24, p. 7634–7637, dez. 1997b.