

MIRELA DE CASTRO SANTOS

**ANÁLISE TEÓRICA-EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES
ELÉTRICAS DE SENSORES DE AMÔNIA À BASE DE
POLIANILINA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2013

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S237a Santos, Mirela de Castro, 1983-
2013 Análise teórica-experimental das propriedades elétricas de
sensores de amônia à base de polianilina / Mirela de Castro
Santos. – Viçosa, MG, 2013.
xviii, 110 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Rodrigo Fernando Bianchi.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 102-110.

1. Impedância (Eletricidade) - Espectros. 2. Detectores.
3. Amônia. 4. Semicondutores. 5. Compostos poliméricos.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física.
Programa de Pós-Graduação em Física. II. Título.

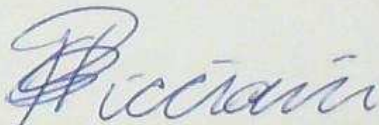
CDD 22. ed. 537.5352

MIRELA DE CASTRO SANTOS

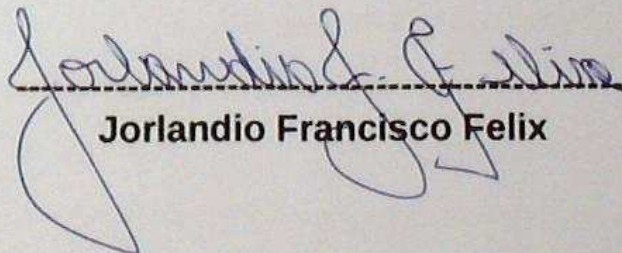
ANÁLISE TEÓRICA-EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE
SENSORES DE AMÔNIA À BASE DE POLIANILINA

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Física, para obtenção
do título de *Doctor Scientiae*.

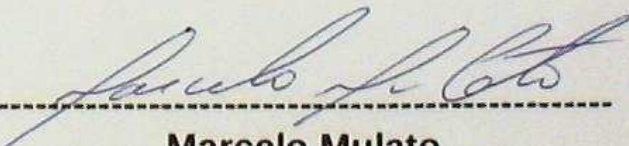
APROVADA: 8 de outubro de 2013.



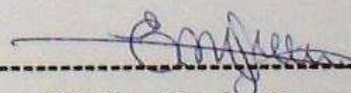
Paulo Henrique de Souza Picciani



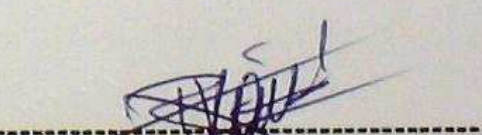
Jorlandio Francisco Felix



Marcelo Mulato



Elidia Maria Guerra



Rodrigo Fernando Bianchi
(Orientador)

Dedico aos meus pais, Eduardo e Maria Inês,
todas as conquistas da minha vida.
Foi por pouco, hein pai...
Amo vocês.

AGRADECIMENTOS

Como sempre, o maior agradecimento deve ser direcionado aos meus pais por nunca hesitarem em me apoiar em minhas decisões, mesmo que às vezes sacrificantes demais para os dois. Obrigada, obrigada, obrigada. Não posso perder a oportunidade de dizer o quanto os amo. Ju, Flávia, Bru, Lu e Ana, obrigada por sempre me confortarem e me alegrarem apesar da distância frequente.

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

Agradeço ao Prof. Rodrigo Bianchi, pela orientação e pelos conselhos ao longo desses 7 anos de convivência.

O primeiro ano de doutorado, vivido em Viçosa, me proporcionou amizades inesquecíveis. Angélica, Aline e Priscila foram essenciais para que esse ano fosse o melhor possível. Obrigada meninas! Sinto saudades.

Agradeço aos colegas de trabalho pela cumplicidade diária e às amigas do LAPPEM. Em especial à Ju, por todas as infinitas discussões sobre Dyre, modelos e hopping e, principalmente, pela amizade sincera e companheira, que nunca me deixou ir a um rodízio de pizza sozinha; à Mariana, amiga do bem, que além de rirmos juntas das coisas da vida, me socorreu sempre que precisei; e à Marcella e à Franceline que apesar de amizades mais recentes, serão pra sempre!

Agradeço à Profa. Elídia, por todas as vindas ao LAPPEM para discutirmos ciência, artigos e confecção de amostras. Tenho-lhe como exemplo de mulher e de conduta profissional.

Agradeço aos Profs. do Departamento de Física da UFV pelas excelentes aulas que acrescentaram muito em minha vida acadêmica. Agradeço também aos Profs. do Departamento de Física da UFOP pelas conversas rápidas no corredor e pela disponibilidade enquanto colegas de trabalho.

Por fim agradeço ao INEO/CNPq, à Fapemig, à CAPES, à Rede NanoBiomed e à Fapitec/CNPq pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xvi
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivos	3
1.2 – Descrição do trabalho.....	3
Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – Polímeros conjugados	6
2.1.1 – Origem das propriedades eletrônicas dos polímeros.....	7
2.2 – Polianilina	9
2.3 – Pentóxido de Vanádio (V_2O_5).....	10
2.4 – Gás amônia em galpões de criação avícola.....	12
2.5 – Técnicas de medidas elétricas em corrente contínua (dc) e alternada (ac) ...	14
2.5.1 – Medidas elétricas em corrente contínua (dc).....	15
2.5.2 – Medidas elétricas em corrente alternada (ac)	16
2.6 – Modelos de condução elétrica em materiais desordenados.....	20
2.6.1 – Modelos baseados em circuitos resistor-capacitor (RC) em paralelo	20
2.6.2 – Modelo de barreiras de energia livres aleatórias (Random Free Energy Barrier Model – RFEB) contínua e uniformemente distribuídas	25
2.6.3 – Modelo de distribuição de barreiras de energia discretas e não uniformes (RFEB-G).....	28
Capítulo 3 - MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS DE MEDIDAS ...	32

3.1 – Sistema polianilina/poli(vinil sulfato de sódio) – PANI/PVS	32
3.2 – Sistema polianilina/pentóxido de vanádio – PANI/V ₂ O ₅	34
3.3 – Preparação das amostras para medidas elétricas	35
3.4 – Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível.....	37
3.5 – Equipamentos utilizados como câmara de gás e detector de amônia.....	37
3.6 – Equipamentos para medidas de espessura dos filmes	39
3.7 – Equipamentos para medidas elétricas em corrente contínua (dc) e em corrente alternada (ac).....	39
Capítulo 4 - CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS PANI/PVS E PANI/V ₂ O ₅	42
4.1 – Sistema polianilina/poli(vinil sulfato de sódio) – PANI/PVS	42
4.1.1 – Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível	42
4.1.2 – Curvas de corrente vs. tensão	43
4.1.3 – Descrição dos espectros de impedância complexa e de condutividade alternada em função da concentração de amônia e da temperatura	45
4.1.3.1. Descrição das medidas elétricas em função da concentração de amônia	45
4.1.3.2. Descrição das medidas elétricas em função da temperatura	49
4.2 – Sistema polianilina/pentóxido de vanádio – PANI/V ₂ O ₅	53
4.2.1 – Descrição dos espectros de impedância e admitância complexa em função da concentração de amônia e da temperatura	54
4.2.1.1. Descrição das medidas elétricas em função da concentração de amônia	54
4.2.1.2. Descrição das medidas elétricas em função da variação de temperatura	58
Capítulo 5 - IMPEDÂNCIA COMPLEXA E APLICAÇÃO EM SENSORES DE AMÔNIA	63
5.1 – Sistema polianilina/poli(vinil sulfato de sódio) – PANI/PVS	63
5.2 – Sistema polianilina/pentóxido de vanádio – PANI/V ₂ O ₅	69
Capítulo 6 - ANÁLISE TEÓRICA-EXPERIMENTAL DA IMPEDÂNCIA E ADMITÂNCIA COMPLEXAS E DA CONDUTIVIDADE ALTERNADA.....	75
6.1 – Sistema polianilina/poli(vinil sulfato de sódio) – PANI/PVS	75

6.1.1 – Modelo fenomenológico Cole-Cole baseado em circuitos resistor-capacitor (RC) em paralelo.....	75
6.1.2 – Modelo de barreiras de energia livres aleatórias (random free energy barrier model – RFEB)	79
6.2 – Sistema polianilina/pentóxido de vanádio – PANI/V ₂ O ₅	85
6.2.1 – Modelo fenomenológico de Cole-Cole baseado em circuitos resistor-capacitor (RC) em paralelo.....	85
6.2.2 – Modelo de barreiras de energia livres aleatórias (Random Free Energy Barrier model – RFEB).....	87
6.2.3 – Modelo de distribuição de barreiras discretas e não uniformes (distribuição de probabilidade Gaussiana – RFEB-G)	92
Capítulo 7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

LISTA DE ABREVIATURAS

PANI	Polianilina
LbL	Layer-by-layer (camada-por-camada)
PVS	Poli(vinil sulfato de sódio)
V ₂ O ₅	Pentóxido de vanádio sol-gel
PANI/PVS	Bicamada de PANI e PVS
PANI/V ₂ O ₅	Filme casting de PANI e V ₂ O ₅
dc	Corrente contínua
ac	Corrente alternada
t-PA	Trans-poliacetileno
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (orbital molecular ocupado de maior energia)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbital molecular desocupado de menor energia)
ITO	Indium-tin Oxide (óxido de estanho e índio)
RFEB	Random Free Energy Barrier Model (Modelo de Energia Livre Aleatória)
RFEB-G	Modelo RFEB generalizado
HN	Modelo Havrilliak-Negami
CC	Modelo Cole-Cole
UV-VIS	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

I	Corrente Elétrica
V	Tensão
σ_{dc}	Condutividade em Regime de Corrente Contínua
A	Área do Filme Polimérico
J	Densidade de Corrente Elétrica
μ	Mobilidade dos Portadores de Carga
e	Carga Elétrica
E	Campo Elétrico
Z^*	Impedância Complexa
f	Frequência
ω	Frequência Angular
σ^*	Condutividade Alternada
E_{\min}	Energia potencial mínima das barreiras de salto para os portadores de carga
E_{\max}	Energia potencial máxima das barreiras de salto para os portadores de carga
τ'_0	Tempo de Relaxação
γ'_{\min}	Frequência Mínima de Saltos dos Portadores de Carga
γ'_{\max}	Frequência Máxima de Saltos dos Portadores de Carga
R	Resistência Elétrica
I vs. V	Curva Corrente versus Tensão

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 2.1:** Representação da hibridização sp^2 de um átomo de carbono da cadeia principal de um polímero conjugado. 8
- FIGURA 2.2:** Estrutura geral da polianilina. 9
- FIGURA 2.3:** Configuração de estrutura formada com a reação de intercalação entre a PANI e o V_2O_5 11
- FIGURA 2.4:** (a) Participação dos principais países produtores de carne de frango, com destaque para EUA, China e Brasil. (b) Evolução das exportações brasileiras de carne de frango nos últimos anos (1996-2011)..... 13
- FIGURA 2.5:** Representação de um experimento para a determinação da condutividade dc, através de uma medida I-V, em um dispositivo composto por um material de constante dielétrica ϵ e condutividade σ_{dc} entre dois eletrodos metálicos M_1 e M_2 15
- FIGURA 2.6:** Representação qualitativa das curvas típicas das componentes real e imaginária obtidas das grandezas complexas $Z^*(f)$, $\sigma^*(f)$ e $\epsilon^*(f)$ relacionadas na Tabela 2.I. Na coluna da esquerda, as curvas estão apresentadas em escala mono-log e à direita, em escala log-log. (a) e (b) impedância complexa; (c) e (d) condutividade complexa; (e) e (f) permissividade complexa. 19
- FIGURA 2.7:** Curvas típicas das componentes real e imaginária da impedância complexa obtidas para os processos de (a) *Debye* ($\alpha = 1$ e $\beta = 1$), (b) *Cole – Cole* ($\alpha = 0,5$ e $\beta = 1$), (c) *Davidson – Cole* ($\alpha = 1$ e $\beta = 0,5$) e (d) *Havriliak – Negami* ($\alpha = 0,5$ e $\beta = 0,5$), com seus respectivos Diagramas de Argand, representados por $Z''(f)$ vs. $Z'(f)$. Todas as curvas foram obtidas a partir da Eq. 2.18 e estão representadas qualitativamente em escala mono-log..... 25
- FIGURA 2.8:** Potencial típico descrito em um modelo de saltos unidimensional. E_{min} e E_{max} são respectivamente, a energia mínima e a energia máxima das barreiras a que os portadores de saltos estão sujeitos. As barreiras são uniformemente e continuamente distribuídas por uma distância r entre elas e a frequência de saltos é dependente da temperatura do sistema. 26

- FIGURA 2.9:** Representação do comportamento típico das componentes real e imaginária da condutividade alternada obtida com sistemas sólidos desordenados. 27
- FIGURA 2.10:** Variação no valor da inclinação da componente real da condutividade alternada em função da frequência, de acordo com o valor do desvio padrão α . Na inserção, destaca-se a função densidade de probabilidade Delta de Dirac com distribuição de probabilidade Gaussiana. ... 31
- FIGURA 3.1:** Processo de fabricação dos eletrodos de tinta prata via técnica de impressão silk-screen. 36
- FIGURA 3.2:** (a) Substrato flexível de PS com filmes de PANI/PVS, e eletrodos de tinta prata. (b) Sensores recortados prontos para serem utilizados. (c) Par de eletrodos desenhado com as dimensões de L e d em destaque. 37
- FIGURA 3.3:** Caixa de acrílico, com conexões elétricas, utilizada como câmara de gás para simular as condições ambientais de galpões de confinamento animal. 38
- FIGURA 3.4:** À esquerda, detector de amônia digital portátil comercial, modelo DG-200, marca Instrutherm. À direita, detector disposto dentro da câmara de gás. 39
- FIGURA 3.5:** Esquema do aparato experimental utilizado para a realização das medidas elétricas dc e ac e aquisição de dados. A amostra é colocada dentro da caixa de acrílico descrita na sessão 3.5 e conectada ora à fonte de tensão dc, ora à ponte de impedância. Os dados são adquiridos via placa GPIB acoplada ao microcomputador. 40
- FIGURA 3.6:** Sequência de fotografias mostrando o criostato montado no LAPPEM – UFOP: (a) sistema fechado e evacuado com todas as conexões acopladas, incluindo elétricas, de troca de gás hélio e de evacuação; (b) criostato aberto mostrando o dedo frio onde a amostra é posicionada e onde o aquecedor e sensor de temperatura são conectados; e (c) destaque para o porta-amostras adequado para as medidas elétricas das amostras utilizadas como objeto de estudo neste trabalho. 41
- FIGURA 4.1:** (a) Curvas de absorção na região do UV-VIS de substratos flexíveis de poliestireno (PS) contendo filmes de PANI/PVS com n bicamadas e (b) absorção em 900 nm em função do número de bicamadas n... 43

- FIGURA 4.2:** Curvas I vs. V, em escalar linear, obtidas de três amostras diferentes com filmes de PANI/PVS sobre substratos flexíveis de poliestireno..... 44
- FIGURA 4.3:** Gráficos das componentes real, $Z'(f)$, e imaginária, $Z''(f)$, de um dos sensores submetido a diferentes concentrações de amônia. 46
- FIGURA 4.4:** (a) Impedância dc, Z_{dc} , e (b) frequência de corte, f_0 , vs. $[NH_3]$, obtidos a partir da Fig. 4.3. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos..... 46
- FIGURA 4.5:** Gráfico de Z'' vs. Z' de um dos sensores de PANI/PVS submetido a diferentes concentrações de amônia..... 47
- FIGURA 4.6:** Gráficos experimentais das componentes real, $\sigma'(f)$, (a), (b) e (c) e imaginária, $\sigma''(f)$, (d), (e) e (f) da condutividade alternada dos sensores submetidos a diferentes concentrações de amônia..... 48
- FIGURA 4.7:** (a) Condutividade dc, σ_{dc} , e (b) frequência crítica, f_c , vs. $[NH_3]$, obtidas a partir das curvas experimentais da condutividade alternada. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos..... 49
- FIGURA 4.8:** Gráficos experimentais das componentes real, $Z'(f)$, e imaginária, $Z''(f)$, em escala mono-log, da impedância complexa em temperaturas de (a) 150 K, (b) 225 K, (c) 300 K e (d) 400 K..... 50
- FIGURA 4.9:** Gráficos experimentais das componentes (a) real, $Z'(f)$, e (b) imaginária, $Z''(f)$, em escala log-log, da impedância complexa do sensor 1 (um) em temperaturas variando de 150 K a 400 K. 51
- FIGURA 4.10:** (a) Impedância dc, Z_{dc} , e (b) frequência de corte, f_0 , vs. temperatura, obtidas a partir das curvas experimentais da impedância complexa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos..... 51
- FIGURA 4.11:** Gráficos de $Z'(f)$ vs. $Z''(f)$ do sensor 1 (um) de PANI/PVS em temperaturas de (a) 150 K, (b) 225 K, (c) 300 K e (d) 400 K..... 52
- FIGURA 4.12:** Gráficos experimentais das componentes real, $\sigma'(f)$, e imaginária, $\sigma''(f)$, da condutividade alternada do sensor 1 para diferentes temperaturas. 53
- FIGURA 4.13:** Gráficos experimentais das (a) componentes real, $Z'(f)$, e (b) imaginária, $Z''(f)$, de um dos sensores submetido a diferentes concentrações de amônia. 55

- FIGURA 4.14:** (a) Impedância dc, Z_{dc} , e (b) frequência de corte, f_0 , vs. concentração de amônia ($[NH_3]$) em ppm, obtidas a partir das curvas experimentais da impedância complexa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos. 55
- FIGURA 4.15:** Gráficos de Z'' vs. Z' de três sensores de PANI/V₂O₅ submetidos a diferentes concentrações de amônia. 56
- FIGURA 4.16:** Gráficos experimentais das componentes (a) real, $Y'(f)$, e (b) imaginária, $Y''(f)$, da admitância complexa de um dos sensores submetido a diferentes concentrações de amônia. 57
- FIGURA 4.17:** (a) Admitância dc, Y_{dc} , e (b) frequência crítica, f_c , vs. $[NH_3]$, obtidas a partir das curvas experimentais da admitância complexa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos. 58
- FIGURA 4.18:** Gráficos experimentais das componentes real, $Z'(f)$, e imaginária, $Z''(f)$, em escala mono-log, da impedância complexa de um dos sensores de PANI/V₂O₅ em temperaturas de (a) 50 K, (b) 100 K, (c) 200 K e (d) 300 K. 59
- FIGURA 4.19:** Gráficos experimentais das componentes (a) real, $Z'(f)$, e (b) imaginária, $Z''(f)$, em escala log-log, da impedância complexa de um dos sensores em temperaturas variando de 50 K a 300 K. 60
- FIGURA 4.20:** (a) Impedância dc, Z_{dc} , e (b) frequência de corte, f_0 , vs. temperatura, obtidas a partir das curvas experimentais da impedância complexa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos. 60
- FIGURA 4.21:** Gráficos de $Z'(f)$ vs. $Z''(f)$ de um dos sensores de PANI/V₂O₅ em temperaturas de (a) 50 K, (b) 100 K, (c) 200 K e (d) 300 K. 61
- FIGURA 4.22:** Gráficos experimentais das componentes real, $Y'(f)$, e imaginária, $Y''(f)$, da admitância complexa de um dos sensores diferentes temperaturas. 62
- FIGURA 5.1:** Componentes real e imaginária da impedância complexa de um sensor de PANI/PVS submetido a diferentes concentrações de amônia. 63
- FIGURA 5.2:** Diagrama de Argand do sensor de PANI/PVS em diferentes concentrações de amônia. 64

- FIGURA 5.3:** Porcentagem relativa de $Z'(f)$ do sistema PANI/PVS em função do tempo (na ausência de amônia) obtida em regime dc ($f \rightarrow 0$) e em frequências iguais a 1 Hz, 10 Hz, 10 kHz e 100 kHz. 65
- FIGURA 5.4:** Porcentagem relativa de $Z'(f)$ em 100 Hz em função da concentração de amônia para o conjunto de 5 sensores S1, S2, S3, S4 e S5. A correlação linear foi de $R = 0,99$. A linha pontilhada representa a regressão linear com barras de erro de 10%..... 67
- FIGURA 5.5:** Resposta dinâmica do sensor de PANI/PVS (\square) e do sensor de referência (DG-200) (-). A concentração de amônia foi variada entre 0 e 40 ppm..... 68
- FIGURA 5.6:** (a) Componentes real e imaginária da impedância complexa e (b) Diagramas de Argand de um dos sensores de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia..... 69
- FIGURA 5.7:** Porcentagem relativa de $Z'(f)$ em 100 Hz em função da concentração de amônia para o conjunto de três sensores S1, S2 e S3 de PANI/V₂O₅. A correlação linear para a região I foi de $R_I = 0,99$ e para a região II de $R_{II} = 0,91$. A linha pontilhada representa a regressão linear com barras de erro de 10%..... 70
- FIGURA 5.8:** Resposta dinâmica do sensor de PANI/V₂O₅ (\circ) e do sensor comercial de referência (- \circ -). A concentração de amônia foi variada entre 0 e 60 ppm..... 71
- FIGURA 5.9:** Variação da impedância em 100 Hz para as diferentes concentrações de amônia do sensor de (a) PANI/PVS e do sensor de (b) PANI/V₂O₅..... 73
- FIGURA 6.1:** Componentes (a) real e (b) imaginária da impedância complexa em escala mono-log de um dos sensores de PANI/PVS submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo fenomenológico Cole-Cole... 77
- FIGURA 6.2:** Diagramas de Argand referentes aos resultados apresentados na Fig. 6.1 para os sensores de PANI/PVS em diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo fenomenológico Cole-Cole. 78

- FIGURA 6.3:** Componentes (a), (b) e (c) real e (d), (e) e (d) imaginária da condutividade ac do sensor 1 de PANI/PVS submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo RFEB acrescido da influência dielétrica. 81
- FIGURA 6.4:** Gráficos (a) da condutividade dc de Dyre σ_{dc} , (b) da frequência mínima de salto dos portadores de carga γ'_{min} e (c) da razão entre elas $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ obtidos do ajuste teórico-experimental das curvas de condutividade ac de acordo com a Eq. 6.5. A linha pontilhada serve apenas para guiar os olhos. 83
- FIGURA 6.5:** Curva de $\ln(\sigma_{dc})$ vs. $1/T$ para obtenção do valor da energia máxima de salto dos portadores para o sistema PANI/PVS. 84
- FIGURA 6.6:** Componentes (a) real e (b) imaginária da impedância complexa em escala mono-log dos sensores de PANI/V₂O₅ submetidos a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo fenomenológico Cole-Cole... 85
- FIGURA 6.7:** Diagramas de Argand referentes aos resultados apresentados na Fig. 4.17 para os sensores de PANI/V₂O₅ em diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo fenomenológico Cole-Cole. 86
- FIGURA 6.8:** Componentes (a), (b) e (c) real e (d), (e) e (d) imaginária da admitância complexa de um dos sensores de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo RFEB acrescido da influência dielétrica. 88
- FIGURA 6.9:** Curvas de impedância complexa com seus respectivos Diagramas de Argand inseridos obtidas com o sensor de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo RFEB acrescido da influência dielétrica. 89
- FIGURA 6.10:** Gráficos da (a) admitância dc Y_{dc} , da (b) frequência mínima de salto dos portadores de carga γ'_{min} e da (c) razão entre as grandezas Y_{dc} e

γ'_{min} de um dos sensores de PANI/V₂O₅. A linha pontilhada serve apenas para guiar os olhos. 91

FIGURA 6.11: Curva de $\ln(Y_{dc})$ vs. $1/T$ para obtenção do valor da energia máxima de salto dos portadores para o sistema PANI/V₂O₅. Os valores obtidos para as energias de salto foram de $E_{a1} = 71 \text{ meV}$ para temperaturas maiores que 120 K e $E_{a2} = 22 \text{ meV}$ para temperaturas menores. 92

FIGURA 6.12: Admitância complexa de um dos sensores de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo RFEB-G acrescido da influência dielétrica. 93

FIGURA 6.13: Curvas de impedância complexa com seus respectivos Diagramas de Argand inseridos obtidas com o sensor de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo RFEB generalizado acrescido da influência dielétrica. 95

FIGURA 6.14: Curvas de impedância complexa do sensor de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização dos modelos RFEB e RFEB-G. 97

FIGURA 6.15: Curvas da componente real da admitância complexa do sensor de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização dos modelos RFEB e RFEB-G. 97

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.I: Funções complexas obtidas a partir das componentes da impedância complexa e dos parâmetros geométricos (área dos eletrodos, A , e espessura do filme, l) das amostras.....	18
TABELA 5.I: Valores extraídos das Figs. 5.4, 5.5, 5.7, 5.8 e 5.9 a fim de se obter uma comparação quantitativa dos sistemas utilizados como sensores de amônia.....	74
TABELA 6.I: Valores dos parâmetros R , C e α do sensor de PANI/PVS obtido com o ajuste teórico-experimental utilizando o modelo fenomenológico de Cole-Cole.....	78
TABELA 6.II: Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas experimentais de condutividade ac do sensor de PANI/PVS submetido a diferentes concentrações de amônia. A Eq. 6.5 foi utilizada para a obtenção dos parâmetros.....	82
TABELA 6.III: Valores dos parâmetros R , C e α dos sensores de PANI/V ₂ O ₅ obtidos com o ajuste teórico-experimental utilizando o modelo fenomenológico de Cole-Cole.....	86
TABELA 6.IV: Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas experimentais da admitância complexa dos sensores de PANI/V ₂ O ₅ submetido a diferentes concentrações de amônia. A Eq. 6.7 foi utilizada para a obtenção dos parâmetros.....	90
TABELA 6.V: Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas experimentais da admitância complexa dos sensores de PANI/V ₂ O ₅ submetidos a diferentes concentrações de amônia. A Eq. 2.26, associada à Eq. 2.27, foram utilizadas para a obtenção dos parâmetros, com o número de barreiras N , a energia mínima e a energia máxima das barreiras fixados em 4171, 0 meV e 417 meV, respectivamente.....	96

RESUMO

SANTOS, Mirela de Castro, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Outubro de 2013. **Análise teórica-experimental das propriedades elétricas de sensores de amônia à base de polianilina.** Orientador: Rodrigo Fernando Bianchi. Coorientadores: Maximiliano Luis Munford e Sukarno Olavo Ferreira.

Nesse trabalho apresentamos o estudo das propriedades elétricas de sensores de amônia à base de polianilina, nomeadamente polianilina/poli(vinil sulfato de sódio) (PANI/PVS) e polianilina/pentóxido de vanádio (PANI/V₂O₅). São detalhadas as etapas de preparação dos dispositivos, desde a deposição dos filmes via técnica de automontagem layer-by-layer (PANI/PVS) e casting (PANI/V₂O₅), até a confecção dos eletrodos de tinta prata pela técnica silk-screen, o que gerou o baixo custo associado à fabricação dos sensores. Os sensores foram submetidos a diferentes concentrações de amônia e o comportamento da resposta elétrica foi avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância (EI). Em nosso estudo, a EI foi utilizada como nova abordagem na caracterização de sensores de gás, que potencialmente pode ser estendida a outros dispositivos orgânicos como biossensores e línguas eletrônicas. A análise da EI permitiu também a identificação das contribuições condutivas e a ausência dos efeitos de eletrodos dos sensores, bem como estabelecer uma faixa ótima de frequência de operação. Foi observada que a estabilidade elétrica dos dispositivos aumentou cerca de 10% na faixa de frequência entre 10 Hz e 100 Hz em relação a medidas em corrente contínua. O tempo de resposta dos sensores submetidos à amônia foi menor quando comparado ao sensor comercial de referência, além de apresentarem boa reprodutibilidade e reversibilidade após algumas horas na ausência do gás. A impedância do sistema PANI/PVS medida em 100 Hz aumentou linearmente cerca de 300% quando a concentração de amônia variou de 0 a 30 ppm, enquanto para o sistema PANI/V₂O₅ o aumento foi de 120%. O estudo teórico-experimental da impedância complexa, ou do seu análogo em condutividade alternada e/ou admitância complexa, possibilitou a utilização do modelo fenomenológico Cole-Cole e dos modelos microscópicos RFEB e RFEB-G (distribuição discreta e não uniforme de barreiras de energia). Estes dois últimos modelos são baseados na teoria de salto dos portadores de carga e forneceram valores diferentes para o parâmetro de salto s para cada um dos sistemas.

ABSTRACT

SANTOS, Mirela de Castro, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October 2013. **Theoretical and experimental analysis of electrical properties of ammonia sensors based on polyaniline.** Adviser: Rodrigo Fernando Bianchi. Co-advisers: Maximiliano Luis Munford and Sukarno Olavo Ferreira.

In this work it is presented the electrical properties of ammonia gas sensors based on polyaniline (PANI), particularly polyaniline/poly(vinyl sulfonic acid) (PANI/PVS) and polyaniline/vanadium pentoxide (PANI/V₂O₅). All the preparation steps of the devices are described, from the deposition of films via the layer-by-layer self-assembly (PANI/PVS) and casting (PANI/V₂O₅), to the fabrication of silver electrode structure via silk-screen technique. Note that these fabrication procedures led to the low cost of sensors. The sensors were submitted to different ammonia concentrations and the electrical response behavior was evaluated by impedance spectroscopy (IS) measurements. In this study, IS was used as a new approach to the gas sensors characterization and can potentially be employed by other organic devices such as biosensors and electronic tongues. The IS analysis also allowed to distinguish the conductive contributions and the absence of the electrode effects, as well as to establish an optimal frequency range of operation. We observed that in the frequency range 10 - 100 Hz the electric stability of the devices has increased in about 10% when compared to the direct current measurements. The response time of the PANI-based sensors was lower than the commercial reference sensor and exhibited good reproducibility and reversibility after few hours in ammonia gas absence. The measured impedance of system PANI/PVS at 100 Hz increased linearly about 300% when the ammonia concentration varied from 0 up to 30 ppm, while increased 120% for the system PANI/V₂O₅. The theoretical and experimental study of the alternating conductivity and the complex admittance of disordered solids allowed to use the Cole-Cole phenomenological approach, RFEB (Random Free Energy Barrier) and RFEB-G (discrete and non-uniform distributions of energy barriers) microscopic models. These two last models are based in the hopping charge carriers theory that provides different values of the s parameter for each system.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Amônia (NH_3) é um gás tóxico, encontrado em galpões de criação avícola e suína, que interfere na resposta imunológica, no crescimento e na produtividade dos animais [1-5]. Conseqüentemente, esses efeitos negativos têm motivado o desenvolvimento de dispositivos para o controle dos níveis desse gás. Para a comercialização e difusão de sensores de amônia para uso em galpões de confinamento de animais, alguns requisitos fundamentais devem ser considerados, como a fabricação de um sistema de preço acessível e de fácil utilização. Esses requisitos, associados ao material e à configuração do dispositivo, buscam unificar sensibilidade, precisão, reprodutibilidade, linearidade, estabilidade e baixo tempo de resposta (~ 1 min).

Na verdade, vários trabalhos têm mostrado que sensores que possuem a polianilina (PANI) [6-11] como material ativo podem conter várias dessas características devido à sua facilidade de processamento, ao seu baixo custo e à sua capacidade de apresentar alta ou baixa condutividade elétrica de forma reversível, através da alternância de exposição a ácidos e bases. Apesar da demonstração de viabilidade em se fabricar sensores de amônia utilizando PANI, problemas relacionados à baixa estabilidade elétrica e ao alto tempo de resposta ainda não foram resolvidos [12,13]. Alternativamente, medidas de espectroscopia de impedância aparecem como uma nova possibilidade para aumentar a confiabilidade dos sensores. A análise de espectros de impedância permite distinguir entre as contribuições condutivas e capacitivas [14,15] de materiais sólidos e seus dispositivos e, portanto, pode ser bastante útil para estabelecer uma frequência de operação ideal, minimizando assim os efeitos de eletrodo e de absorção dielétrica da PANI. Porém, poucos são os trabalhos publicados que estudam as mudanças no desempenho e o comportamento da resistência dos sensores orgânicos em diferentes frequências de operação. Normalmente, as investigações são focadas em medidas em corrente contínua ou medidas de capacitância em uma única frequência (frequentemente de 1

kHz) em detrimento da investigação de ambas componentes real e imaginária da impedância complexa sobre toda a faixa espectral [16,17].

Do ponto de vista da estrutura desordenada dos polímeros conjugados, a análise da resposta elétrica ac tem ainda se mostrado bastante eficaz na compreensão dos seus mecanismos de condução eletrônica [18-23]. O estudo macroscópico e fenomenológico do comportamento da impedância complexa por circuitos equivalentes têm sido uma alternativa simples e usual para descrever as características elétricas e dielétricas de um sistema desordenado ensanduichado entre dois eletrodos metálicos, em uma estrutura típica de capacitor de placas planas e paralelas [24,25]. Em contrapartida, o estudo microscópico dos mecanismos de condução nesses materiais é geralmente explorado a partir da teoria de salto dos portadores de carga, cujo modelo de Barreiras de Energia Livres e Aleatórias (em inglês, “Random Free Energy Barrier model” – RFEB) proposto por J. C. Dyre em 1985 é visto como o principal modelo de saltos existentes na literatura. Como resultado, o modelo RFEB prevê o comportamento quasi-universal da condutividade ac, isto é, $\sigma'(\omega)$ apresenta um patamar para baixos valores de frequência e obedece a um comportamento do tipo lei de potência – $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$, com $s \approx 0,8$ – para maiores valores de frequência. Não obstante a previsão do comportamento quasi-universal da condutividade ac para inúmeros materiais desordenados, resultados experimentais apontam que sistemas heterogêneos podem apresentar valores de $s \neq 0,8$ [26-28] dependente tanto da composição química [26], quanto da temperatura [28]. Desse modo, diante das limitações dos modelos utilizados para compreender a quasi-universalidade da condutividade ac, o trabalho mais recente desenvolvido no nosso grupo de pesquisa propõe uma generalização do modelo RFEB [29]. Nessa generalização, sob a ação de um campo elétrico oscilante no tempo, os portadores de carga devem vencer uma distribuição discreta e não uniforme de barreiras de energia. Como consequência, o valor de s pode variar entre 0 e 1 de acordo com a distribuição de energia específica ligada à morfologia ou à estrutura de um dado material [29].

1.1 – Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é explorar a técnica de espectroscopia de impedância como nova ferramenta para a caracterização elétrica de sensores poliméricos para a detecção de amônia. Como objetivos específicos destacam-se: (i) a fabricação de sensores de baixo custo, à base de polianilina, para detecção e monitoramento de baixas concentrações de amônia (< 20 ppm) e (ii) a caracterização teórica-experimental das propriedades elétricas destes sensores utilizando modelos fenomenológicos e microscópicos relacionados ao mecanismo de transporte de carga nesses sistemas.

1.2 – Descrição do trabalho

Esse trabalho foi dividido em 7 partes. Na primeira delas, Capítulo 1, é feita uma pequena introdução sobre o contexto em que o trabalho foi desenvolvido. No Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão da literatura sobre as origens das propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados, bem como sobre os materiais utilizados como camada ativa no protótipo de sensores amperométricos de amônia. Também é feita uma revisão e discussão sobre os principais modelos teórico-experimentais explorados para estudar os mecanismos de condução em sistemas sólidos desordenados. No Capítulo 3, são apresentados os sistemas, os equipamentos e os métodos de medidas utilizados para obtenção das curvas de impedância complexa e, conseqüentemente, de condutividade alternada, a serem exploradas através da aplicação e discussão dos modelos de transporte de carga expostos no capítulo anterior. A descrição dos resultados experimentais obtidos com as caracterizações elétricas em função da concentração de amônia e da temperatura é apresentada no Capítulo 4. No Capítulo 5 os sistemas são avaliados como sensores de amônia utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância. O Capítulo 6 traz a análise teórica-experimental das curvas de impedância, admitância e condutividade complexas, com a utilização de modelos fenomenológicos e microscópicos sobre os mecanismos de condução dos sistemas. Por fim, o Capítulo 7 traz as conclusões e as perspectivas para trabalhos futuros geradas com o desenvolvimento dessa tese.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O rápido crescimento do interesse pelos materiais π -conjugados, em especial pelos semicondutores orgânicos, é alimentado tanto pela indústria quanto pela academia. Do ponto de vista da investigação básica, materiais π -conjugados são considerados sistemas atraentes por proporcionarem a descoberta de novas propriedades devido à interação entre sua estrutura eletrônica e geométrica [30]. Já do lado da pesquisa aplicada, semicondutores orgânicos prometem o desenvolvimento de dispositivos completamente flexíveis, incluindo displays de grandes áreas, células solares, sensores químicos, biológicos e de gás, dosímetros, etc [31-33]. Em reportagem recente publicada no sítio World Economic Forum [34], os eletrônicos e fotovoltaicos orgânicos estão entre as 10 tecnologias mais promissoras em 2013. Diferentemente dos semicondutores inorgânicos tradicionais à base de silício, que são fabricados através de técnicas caras de litografia, esses materiais podem ser obtidos por meio de técnicas de impressão de baixo custo, como por exemplo, com o auxílio de impressoras a jato de tinta [34].

Dentre os polímeros semicondutores mais estudados, a polianilina (PANI) tem se destacado na aplicação em dispositivos eletrônicos pela sua facilidade de obtenção e processamento, baixo custo e, principalmente, pela possibilidade de variação e controle de sua condutividade elétrica de modo reversível, expondo-a a soluções básicas e/ou ácidas [35,36]. Devido a essas características, muitos grupos de pesquisa têm proposto a utilização da polianilina como camada ativa em sensores de gás, especialmente para detecção de amônia [37-39]. Porém, problemas relacionados à baixa estabilidade elétrica e ao alto tempo de resposta (> 5 min) ainda não foram completamente resolvidos e elucidados [12,13].

Por outro lado, materiais híbridos orgânico-inorgânicos que combinem suas características isoladas em um único material também têm se mostrado promissores nos campos da eletrônica, óptica, eletroquímica, etc [40-42]. Uma das formas de obtenção desses materiais é por meio de reações de intercalação, nas quais o material

inorgânico atua como matriz hospedeira a ser intercalada por uma variedade de íons, compostos orgânicos e poliméricos. Uma das matrizes inorgânicas mais investigadas é o pentóxido de vanádio ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) xerogel [43,44] por apresentar facilidade de síntese a partir do método sol-gel, bem como por permitir sua formação em temperatura ambiente e pela versatilidade em aplicações na área de dispositivos eletrocromicos, catálise, baterias recarregáveis e sensores de gás [45,46]. Em especial, o V_2O_5 tem sido investigado como potencial para utilização como sensor de amônia [47], o que torna atraente a combinação desse material com a polianilina, porém é relatado na literatura que sua sensibilidade é ainda muito baixa [47].

Sensores de amônia para avicultura

No contexto nacional, o Brasil vem se destacando na produção e na exportação avícola. Atualmente o país é o maior exportador e o terceiro maior produtor mundial de carne de frango, empregando aproximadamente 5 (cinco) milhões de trabalhadores em todas as regiões do país [48]. Um dos maiores problemas gerados com essa produção industrial é a emissão de altas concentrações de amônia (> 20 ppm) nos galpões de criação e nos seus arredores, o que resulta em situações insalubres para os animais e trabalhadores, bem como na redução em cerca de 10% no peso do animal e, conseqüentemente, na qualidade da carne e no ganho do produtor [49]. Outro ponto importante a ser destacado é o valor dos sensores de amônia comerciais, em torno R\$ 1.800 (ou US\$ 900) que, em muitos casos, está fora do orçamento dos produtores avícolas, e que ainda requer calibrações periódicas em empresa especializada que custam cerca de R\$ 600.

Em relação à otimização dos dispositivos eletrônicos orgânicos, que inclui facilidade de operação e maior sensibilidade, é consenso no meio científico que a compreensão das propriedades físicas e químicas dos sistemas é de fundamental importância [30,50,51]. Em todos os casos, o desempenho dos dispositivos depende da eficiência com que os portadores de carga movem-se dentro dos materiais π -conjugados, induzindo a compreensão dos mecanismos de transporte de carga nesses materiais. Através da análise da resposta elétrica da condutividade ac, $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$, em sistemas sólidos desordenados tem-se observado que, de forma geral, $\sigma'(\omega)$ depende da frequência e obedecem um comportamento do tipo lei de potência, de acordo com a relação $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$, onde $0 \leq s \leq 1$ [52]. Tanto modelos

macroscópicos e fenomenológicos [53], quanto modelos microscópicos associados à teoria de saltos dos portadores de carga entre sítios localizados [18], têm sido utilizados para explicar os mecanismos de condução nos sólidos desordenados.

Neste capítulo é apresentada uma breve descrição das principais características físicas e químicas dos polímeros conjugados, em especial da polianilina, principal material utilizado nesse trabalho. Também são apresentadas as características do pentóxido de vanádio, material inorgânico utilizado como matriz hospedeira do polímero semiconductor. Em seguida, é apresentado o panorama geral sobre a situação do Brasil como produtor e exportador de carne de frango, bem como os efeitos causados na produção pelo excesso de amônia nos galpões de criação. Além disso, é feita uma discussão sobre as técnicas mais usuais de caracterização elétrica e, por fim, mas não menos importante, sobre os principais modelos físicos utilizados na compreensão dos processos de condução em materiais desordenados.

2.1 – Polímeros conjugados

Originalmente, materiais poliméricos eram conhecidos e aplicados de acordo com suas características elétricas típicas de sistemas isolantes. Entretanto, em 1977, filmes de trans-poliacetileno (t-PA) com características elétricas condutoras foram produzidos acidentalmente no laboratório do Prof. H. Shirakawa [54]. Desde então, as propriedades eletrônicas desses materiais começaram a ser estudadas e o interesse por polímeros condutores intrínsecos que pudessem ter sua condutividade variada reversivelmente, ora típica de isolantes, ora típica de semicondutores ou metais [55], cresceu enormemente. Nos anos seguintes, dezenas de outros polímeros condutores foram sintetizados e estudados e no final da década de 1980, a utilização do t-PA em diodos e transistores já era realidade, proporcionando novas perspectivas para a aplicação desses materiais como elemento ativo de diversos dispositivos eletrônicos [56-58].

Diferentemente dos materiais inorgânicos tradicionais à base de silício, os polímeros semicondutores são relativamente baratos e normalmente podem ser processados com facilidade na forma de filmes finos. Tais vantagens são altamente desejáveis quando se considera o desenvolvimento de tecnologia de baixo custo.

Destaca-se, para tanto, tecnologias aplicadas em diodos emissores de luz [59], transistores [60] e sensores químicos e/ou de gás amperométricos, que têm desempenhado um papel cada vez mais importante no monitoramento ambiental [61], fornecendo, por exemplo, dados sobre os processos de fabricação industrial e as suas emissões (monitoramento de gases e vapores tóxicos). Contudo, apesar da demonstração de viabilidade da utilização de polímeros e/ou moléculas orgânicas em dispositivos optoeletrônicos e sensores químicos e de gás, a eficiência e a estabilidade elétrica de alguns dispositivos orgânicos ainda é insatisfatória para fins comerciais. Portanto, busca-se contribuir com o estudo das propriedades elétricas dos materiais poliméricos e dos modos de operação desses dispositivos a fim de promover a inserção comercial desses sistemas.

2.1.1 – Origem das propriedades eletrônicas dos polímeros

Polímeros são macromoléculas cuja estrutura é formada por unidades químicas repetidas, chamadas de monômeros ou meros [62]. Nos polímeros isolantes, as ligações nos carbonos da cadeia polimérica principal são, normalmente saturadas, isto é, cada carbono está ligado a outros quatro átomos distintos devido à hibridização sp^3 de seus orbitais moleculares. Isso implica em uma estrutura na qual os carbonos que constituem a cadeia principal fazem unicamente ligações σ com seus vizinhos [63]. Como transições eletrônicas de um orbital σ ligante para um orbital σ^* antiligante geralmente requerem altas energias, a quantidade de portadores de carga livres nesses níveis é extremamente baixa à temperatura ambiente, resultando nos baixos valores de condutividade obtidos para esses materiais. Diante disso, observa-se que as propriedades eletrônicas no campo dos materiais poliméricos se reduzem àqueles que têm estrutura conjugada [64], ou seja, alternância entre ligações simples e duplas na cadeia principal.

Esta conjugação permite que seja criado um fluxo de elétrons em condições específicas, aplicando-se um campo elétrico, por exemplo. Os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar portadores de cargas na cadeia polimérica. A oxidação/redução da cadeia polimérica é efetuada por

agentes de transferência de carga (aceitadores/doadores de elétrons), chamados de agentes dopantes, que convertem o polímero de isolante para condutor.

A estrutura eletrônica desses polímeros pode ser convenientemente descrita em termos da sobreposição de orbitais p_z proveniente da hibridização $sp^2 + p_z$ dos seus átomos de carbono [63]. Nesses materiais, ligações σ (formadas pela sobreposição dos orbitais híbridos sp^2) unem os carbonos da cadeia polimérica principal, enquanto ligações π (formadas pela sobreposição dos orbitais p_z) dão origem a orbitais estendidos vazios π^* e preenchidos π , formando orbitais moleculares análogos às conhecidas bandas de condução e de valência encontradas nos semicondutores inorgânicos, como representada na Fig. 2.1. Denominados de HOMO (highest occupied molecular orbital) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), a diferença de energia (gap ou gap π - π^*) entre esses orbitais situa-se entre 1 e 4 eV, tornando esses polímeros de grande interesse científico e tecnológico.

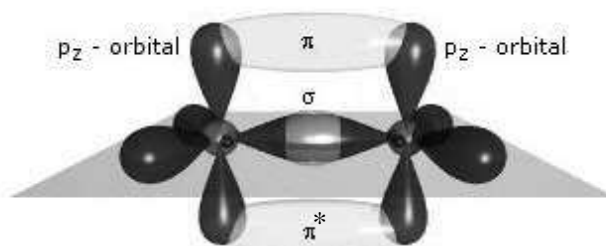


FIGURA 2.1: Representação da hibridização sp^2 de um átomo de carbono da cadeia principal de um polímero conjugado.

As interações das ligações π são mais fracas do que as observadas para os orbitais sp^2 da ligação σ . Em geral, a promoção de elétrons do estado fundamental para o excitado (transição $\pi - \pi^*$) pode ocorrer através de injeção de cargas, luz (excitação) ou dopagem química [65]. Além dessa transição, os polímeros podem apresentar uma estrutura vibracional caracterizada por um conjunto de subníveis associados aos movimentos vibracionais ou rotacionais das suas moléculas [65].

2.2 – Polianilina

A polianilina – PANI [66,67] é um dos polímeros semicondutores mais utilizados em dispositivos eletrônicos pela sua facilidade de obtenção e processamento, baixo custo, sensibilidade em temperatura ambiente e, principalmente, pela possibilidade de variação e controle de sua condutividade elétrica de modo reversível, alternando sua exposição a soluções ácidas ou básicas. Suas aplicações vão desde camadas ativas em sensores químicos, biológicos e de gás [68-73] até camadas injetoras de portadores de cargas em dispositivos orgânicos emissores de luz [74].

A estrutura química da PANI é composta por unidades reduzidas (contendo nitrogênios amina: y) e oxidadas (contendo nitrogênios imina: $1 - y$) repetidas, cuja fórmula geral é apresentada na Fig. 2.2. Esse polímero pode ser encontrado em vários estados de oxidação, onde o valor de y pode variar entre 0 e 1. Quando $y = 1$, por exemplo, o polímero encontra-se em sua forma completamente reduzida e é denominado de base leucoesmeraldina. Já para $y = 0$, o polímero está oxidado e denomina-se base pernigranilina. O grau de oxidação mais estável e, portanto, o de maior interesse e mais utilizado, é o estado esmeraldina, onde $y = 0,5$ [66].

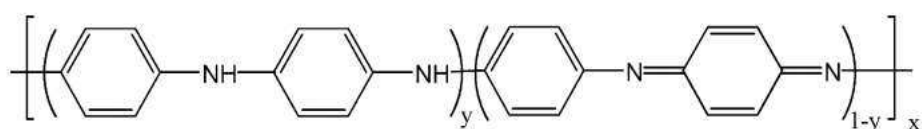


FIGURA 2.2: Estrutura geral da polianilina.

No estado esmeraldina, a PANI pode ser encontrada na forma de base com valor de condutividade na ordem de 10^{-8} S/m (isolante), ou na forma de sal com condutividade próxima de 10^3 S/m (condutora) [66,75]. Apesar de na maior parte dos polímeros condutores o processo de dopagem ocorrer por meio de oxidação ou redução parcial ou total do sistema π , o que leva ao aumento ou redução do número de elétrons associados, a PANI se destaca de forma singular por seu processo de dopagem ocorrer por protonação simples do grupo NH da base esmeraldina feita por algum ácido.

Considerando-se a estrutura ressonante, cargas podem ser fortemente deslocalizadas, o que explica a condutividade gerada. O grau de dopagem e, conseqüentemente, o grau de condutividade resultante pode ser controlado alterando o pH da solução ácida dopante. De um modo geral, o ácido clorídrico (HCl) é o dopante mais utilizado por possuir um alto grau de dissociação em meio aquoso, visto que é um ácido forte. Destaca-se ainda que o processo de dopagem é reversível e o processo de desdopagem acarreta pouca ou nenhuma degradação da sua cadeia polimérica principal.

A característica de reversibilidade da condutividade da polianilina fez com que inúmeros trabalhos dedicassem seu foco à utilização desse polímero como camada ativa de sensores de gás. A maioria desses trabalhos avalia a variação da condutividade do polímero através de medidas de corrente contínua [76,77], em estruturas de filmes finos depositados principalmente sobre eletrodos interdigitados ou sobre substratos de vidro recobertos com ITO (óxido de estanho e índio) [75]. Alguns trabalhos apontam também parâmetros que podem modificar a sensibilidade e a seletividade dos sensores de PANI, como a natureza do dopante, o método de deposição da camada ativa, a geometria dos eletrodos e por fim, a temperatura [75].

2.3 – Pentóxido de Vanádio (V_2O_5)

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos que combinem suas características isoladas em um único material têm se mostrado promissores nos campos da eletrônica, óptica, eletroquímica, etc. [40-42]. Uma das matrizes inorgânicas mais investigadas é o pentóxido de vanádio ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) xerogel [43,44] por apresentar facilidade de síntese a partir do método sol-gel, por permitir sua formação em temperatura ambiente e pela versatilidade em aplicações na área de dispositivos eletrocromáticos, catálise, baterias recarregáveis e sensores de gás [45,46]. O $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel possui uma estrutura lamelar bidimensional que possibilita a entrada de uma grande variedade de íons, compostos orgânicos ou espécies poliméricas no espaço interlamelar através da expansão perpendicular aos planos da matriz hospedeira. O espaço interlamelar pode sofrer variações de até 50 Å sem destruição do arranjo lamelar, via processo conhecido como reação de intercalação [78,79].

Freqüentemente tem sido reportada na literatura a otimização das propriedades do V_2O_5 para aplicação em baterias de lítio (Li) com a inserção de polímeros semicondutores como a polianilina [80]. A associação desses dois materiais atua no sentido de aumentar a condutividade elétrica e a difusão de íons de Li^+ no pentóxido de vanádio [81,82]. Sabe-se ainda da literatura que o material inorgânico V_2O_5 tem sido investigado também como potencial para utilização em sensor de amônia, mas que sua sensibilidade ainda é muito baixa [46,47]. Nesse sentido, busca-se com a combinação do material inorgânico com a polianilina, a otimização das propriedades do V_2O_5 como sensor de amônia.

O principal método de síntese para obtenção da intercalação desses dois materiais é através da reação direta da espécie convidada na matriz hospedeira, por vezes impulsionada pelo alto potencial redox do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [79]. A Fig. 2.3 sugere a estrutura formada com a reação de intercalação entre a polianilina e o pentóxido de vanádio, proposta pela Profa. Dra. Elídia Guerra [83].

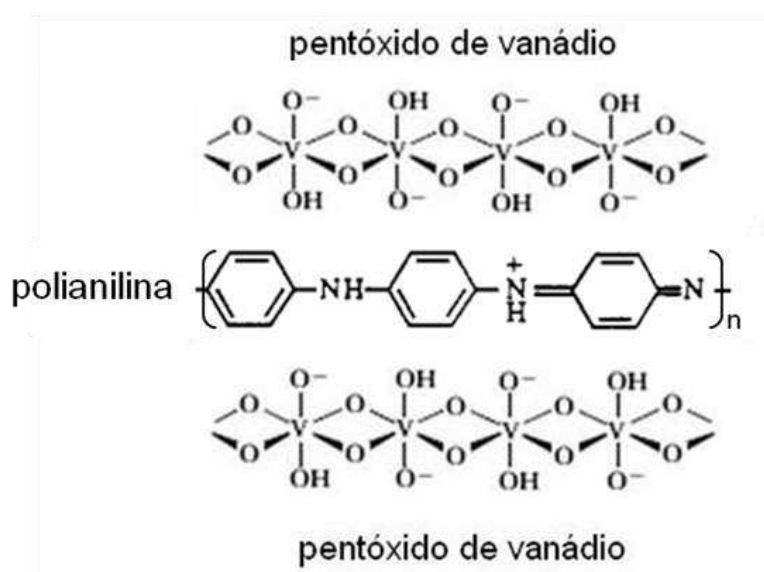


FIGURA 2.3: Configuração de estrutura formada com a reação de intercalação entre a PANI e o V_2O_5 . [83]

Tal processo é baseado na reação de oxidação/redução onde o monômero, no caso, a anilina, sofre oxidação e polimeriza-se na forma condutora, enquanto o vanádio (V) é reduzido para o estado tetravalente. Difractogramas de raios-X indicam

que a estrutura resultante preserva a característica lamelar do pentóxido de vanádio xerogel, mas é agora composta por um material híbrido formado por um polímero semiconductor e uma matriz hospedeira inorgânica [40,84].

2.4 – Gás amônia em galpões de criação avícola

Nos últimos anos, o Brasil vem se destacando na produção e na exportação avícola devido à maior demanda mundial por carne de frango, aos investimentos público-privados no setor e aos programas de qualidade implementados no país, com destaque para genética, nutrição, manejo, biossegurança, boas práticas de produção, rastreabilidade, segurança dos trabalhadores e programas de bem-estar animal e de preservação do meio ambiente [48,85]. Como consequência, o país é atualmente o maior exportador e o terceiro maior produtor mundial de carne de frango, empregando aproximadamente 5 (cinco) milhões de trabalhadores em todas as regiões do país [48]. No contexto internacional, a importância do país também pode ser avaliada a partir dos dados fornecidos pelo Relatório Anual da Associação Brasileira dos Produtores e Exportadores de Frango (UBABEF) [86], onde o Brasil produziu 16% do volume total de carne de frango no mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos e empatando com a China. Em relação às exportações, o Brasil vem contribuindo com 45% do total mundial, equivalente 1,5% do PIB nacional. A título de informação, a Fig. 2.4.a mostra a participação do país na produção de carne de frango frente aos maiores produtores mundiais [86], enquanto a Fig. 2.4.b mostra o significativo aumento da exportação brasileira nos últimos 15 anos [86].

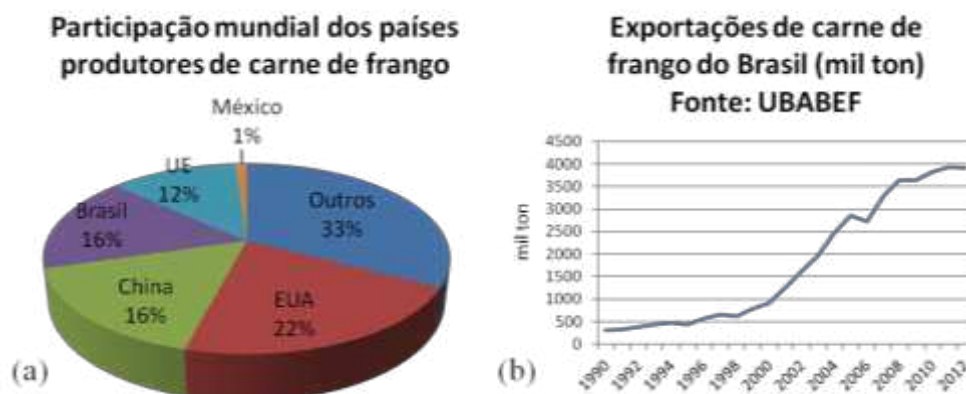


FIGURA 2.4: (a) Participação dos principais países produtores de carne de frango, com destaque para EUA, China e Brasil. (b) Evolução das exportações brasileiras de carne de frango nos últimos anos (1996-2011) [86].

Mesmo o Brasil sendo o maior exportador de carne de frango, grande parte do seu destino é para países com restrições específicas de alojamento relacionadas ao bem-estar das aves [87]. Como consequência, várias pesquisas têm destacado a influência direta do ambiente inadequado de criação como um dos fatores que predispõem ao desenvolvimento de doenças respiratórias nas aves [88,89], que são a segunda maior causa de anormalidades que levam à condenação total ou parcial de carcaças nos abatedouros [90]. Uma vez que as fezes e a urina dos animais são fontes de gás amônia, concentrações elevadas desse poluente são frequentemente observadas nos galpões de criação o que acaba provocando o comprometimento da saúde animal quando exposto continuamente a esse gás. Segundo Owada [87], embora as normas de regulamentação para criação de frangos aponte que os níveis aceitáveis de amônia não deve ultrapassar 20 ppm, aves submetidas a concentrações maiores que 5 ppm apresentam perdas de carcaça e maior mortalidade, impactando diretamente na lucratividade do agronegócio, na saúde dos trabalhadores e no bem-estar animal. De acordo com artigo publicado na edição de março/abril de 2007 da revista *Ciência Rural* [91], “no Brasil, a NR15 (1978) regula exposições de trabalhadores a agentes agressivos especificando que a concentração média de NH_3 durante a jornada de trabalho diária de 8 horas deve ser no máximo de 20 ppm, não devendo exceder 30 ppm. A exposição à concentração acima de 6 ppm leva à irritação nas mucosas, a 400 ppm nas vias aéreas superiores, podendo ser letal quando atinge 10.000 ppm”. No que tange ao meio ambiente, também vale ressaltar

que as instalações avícolas são os maiores produtores de amônia e seu impacto ambiental é cerca de 300 vezes maior do que os demais gases, podendo causar, dentre outros males, chuva ácida e aquecimento global [92].

Como é comum a perda da sensibilidade específica do olfato após algum tempo de permanência em ambiente contaminado por amônia, torna-se indispensável, além de uma boa ventilação nesses locais, sistemas de detecção do gás que permitam avaliar os níveis desse poluente em uma ampla faixa de concentração. Uma alternativa para o desenvolvimento de sensores de amônia que consiga avaliar toda a região de criação, que possua baixo custo, fácil instalação, operação e leitura e que seja acessível a todos os produtores (dos criadores familiares às cooperativas e às grandes e médias empresas), é o uso de sistemas que apresentem forte dependência de sua resposta óptica e/ou elétrica com a presença desse poluente em baixas concentrações (< 20 ppm). Nesse caso, os polímeros semicondutores [54], como a polianilina, surgem aqui como materiais de grande destaque para o estudo e a investigação científica e tecnológica para a solução do problema abordado, uma vez que têm suas características óticas e principalmente elétricas modificadas de forma reversível quando expostos à amônia [68].

2.5 – Técnicas de medidas elétricas em corrente contínua (dc) e alternada (ac)

Experimentalmente, a caracterização elétrica de dispositivos eletrônicos é realizada tanto por medidas em corrente contínua, fornecidas por meio de curvas de corrente vs. tensão, quanto em corrente alternada, via técnica de espectroscopia de impedância. Enquanto a primeira permite principalmente avaliar as características dos mecanismos de injeção de cargas em estados estacionários [93], a análise de espectros de impedância permite distinguir entre as contribuições referentes ao volume e à interface dos sistemas investigados [14,15]. Além disso, a análise da resposta elétrica de sistemas desordenados também tem se mostrado bastante eficaz para a compreensão dos mecanismos de condução iônica e/ou eletrônica de diversos

materiais, incluindo polímeros, vidros, cerâmicas, matrizes inorgânicas, compósitos, etc [18-23].

A seguir são apresentadas breves descrições sobre as técnicas utilizadas para explorar a resposta elétrica dos sistemas poliméricos utilizados nesse trabalho.

2.5.1 – Medidas elétricas em corrente contínua (dc)

De acordo com o comportamento da corrente elétrica (I) no estado estacionário em função da tensão aplicada (V) é possível investigar os mecanismos de injeção e de carga ao longo do material [93] como também determinar os parâmetros elétricos de operação desses dispositivos. A Fig. 2.5 mostra a estrutura básica de um dispositivo composto por uma fina camada, de espessura l_1 , de um material de constante dielétrica ϵ e condutividade σ_{dc} , ensanduichado entre dois eletrodos metálicos M_1 e M_2 de área A .

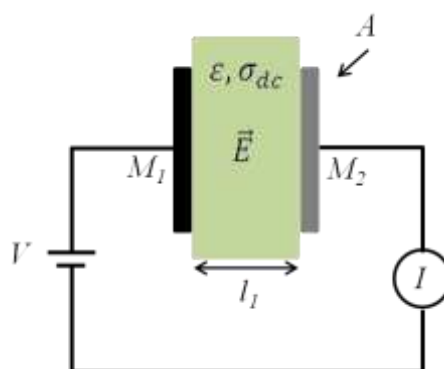


FIGURA 2.5: Representação de um experimento para a determinação da condutividade dc, através de uma medida I-V, em um dispositivo composto por um material de constante dielétrica ϵ e condutividade σ_{dc} entre dois eletrodos metálicos M_1 e M_2 .

A partir dos parâmetros geométricos da amostra (A e l_1), dos parâmetros relacionados às suas propriedades elétricas (σ_{dc} e ϵ) e dos parâmetros de medidas (V e I), pode-se escrever a densidade de corrente ($J = I/A$) que atravessa o dispositivo como:

$$\vec{J} = \sigma_{dc} \cdot \vec{E} \quad (2.1)$$

onde $E = V/l_1$ e a corrente elétrica é tomada na direção de aplicação do campo. A Eq. 2.1 é a conhecida Lei de Ohm para um campo elétrico uniforme. Ainda em relação à Fig. 2.5, quando pelo menos um dos eletrodos M_1 e M_2 for do tipo neutro [93], a condutividade será dada por:

$$\sigma_{dc} = n \cdot \mu_0 \cdot e \quad (2.2)$$

onde n e μ_0 são, respectivamente, a densidade e a mobilidade dos portadores de cargas livres, em equilíbrio termodinâmico, no volume do material. Se, em primeira aproximação, a mobilidade dos portadores for independente do campo elétrico aplicado, σ_{dc} é uma constante e a densidade de corrente é diretamente proporcional ao campo elétrico aplicado na amostra. Por conseguinte, a corrente apresenta uma dependência linear com o campo (ou voltagem ou tensão), e diz-se que o dispositivo possui um comportamento do tipo ôhmico.

Nesse caso, a Eq. 2.1 pode ser reformulada como

$$I = \frac{V}{R} \quad (2.3)$$

fornecendo de forma direta a resistência elétrica R do sistema quando submetido a uma diferença de potencial V sem oscilação do campo elétrico externo.

2.5.2 – Medidas elétricas em corrente alternada (ac)

A técnica de medida em corrente alternada, também conhecida como técnica de espectroscopia de impedância [94], consiste na detecção das componentes da corrente em uma amostra, por exemplo com estrutura capacitiva de placas planas e paralelas, que estão em fase e em quadratura com uma dada tensão (ou campo) alternada, ao mesmo tempo em que é feita uma varredura na frequência de oscilação do campo elétrico aplicado. Em detalhes, quando se aplica uma tensão alternada que varia de forma senoidal com o tempo, Eq. 2.4, obtém-se como resposta uma corrente elétrica do tipo mostrado na Eq. 2.5.

$$V(t) = V_m[\cos(\omega t) + i\text{sen}(\omega t)] = V_m \cdot e^{i\omega t} \quad (2.4)$$

$$I(t) = I_m[\cos(\omega t + \theta) + i\text{sen}(\omega t + \theta)] = I_m \cdot e^{i(\omega t + \theta)} \quad (2.5)$$

onde ω é a frequência angular dada por $\omega = 2\pi f$, θ corresponde à diferença de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica e o índice m significa máxima. A impedância do sistema é dada pela razão entre a tensão aplicada e a corrente elétrica

$$Z^*(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_m}{I_m} \cdot e^{-i\theta} \quad (2.6)$$

cujo módulo de $Z(\omega)$ é simplesmente a razão entre a tensão total e a amplitude máxima da corrente elétrica [95]. Para o caso de um sistema puramente resistivo, a impedância é resumida à resistência elétrica R do material. Escrevendo a impedância complexa na forma retangular, a Eq. 2.6 torna-se, em função da frequência f do campo elétrico aplicado,

$$Z^*(f) = Z'(f) + iZ''(f) \quad (2.7)$$

onde,

$$Z'(f) = \text{Re}[Z^*(f)] = |Z| \cdot \cos(\theta) \quad (2.8)$$

$$Z''(f) = \text{Im}[Z^*(f)] = |Z| \cdot \text{sen}(\theta)$$

Em geral, cada material sólido desordenado responde de forma diferente para cada frequência de oscilação do campo elétrico aplicado. Assim, o espectro de impedância pode revelar parâmetros físicos relacionados aos principais processos de relaxação do material, como os processos de transporte eletrônicos, iônicos, polarização, diferenças nas fases estruturais do material, etc. Conhecidos os parâmetros geométricos das amostras, como a espessura do filme e a área dos eletrodos, é ainda possível obter um leque de grandezas complexas em corrente alternada cujas correlações são listadas na Tabela 2.I.

TABELA 2.I: Funções complexas obtidas a partir das componentes da impedância complexa e dos parâmetros geométricos (área dos eletrodos, A , e espessura do filme, l) das amostras.

Função Complexa	Símbolo	Relação com a Impedância Complexa	Componente Real	Componente Imaginária
Impedância	$Z^*(f)$	-	$Z'(f)$	$Z''(f)$
Admitância	$Y^*(f)$	$Y^*(f) = \frac{1}{Z^*(f)}$	$Y'(f) = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}$	$Y''(f) = \frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}$
Condutividade	$\sigma^*(f)$	$\sigma^*(f) = \frac{l}{A} \frac{1}{Z^*(f)}$	$\sigma'(f) = \frac{l}{A} Y'$	$\sigma''(f) = \frac{l}{A} Y''$
Permissividade	$\varepsilon^*(f)$	$\varepsilon^*(f) = \frac{1}{i\omega} \frac{l}{A} \frac{1}{Z^*(f)}$	$\varepsilon'(f) = -\frac{l}{\omega A} Y''$	$\varepsilon''(f) = \frac{l}{\omega A} Y'$

A título de ilustração, a Fig. 2.6 mostra, em escala mono-log e log-log, os gráficos qualitativos referentes a cada uma das grandezas apontadas na Tabela 2.I, obtidos a partir de um circuito RC em paralelo. O circuito RC em paralelo foi utilizado para a ilustração uma vez que as curvas experimentais obtidas para sólidos desordenados frequentemente apresentam comportamento similar.

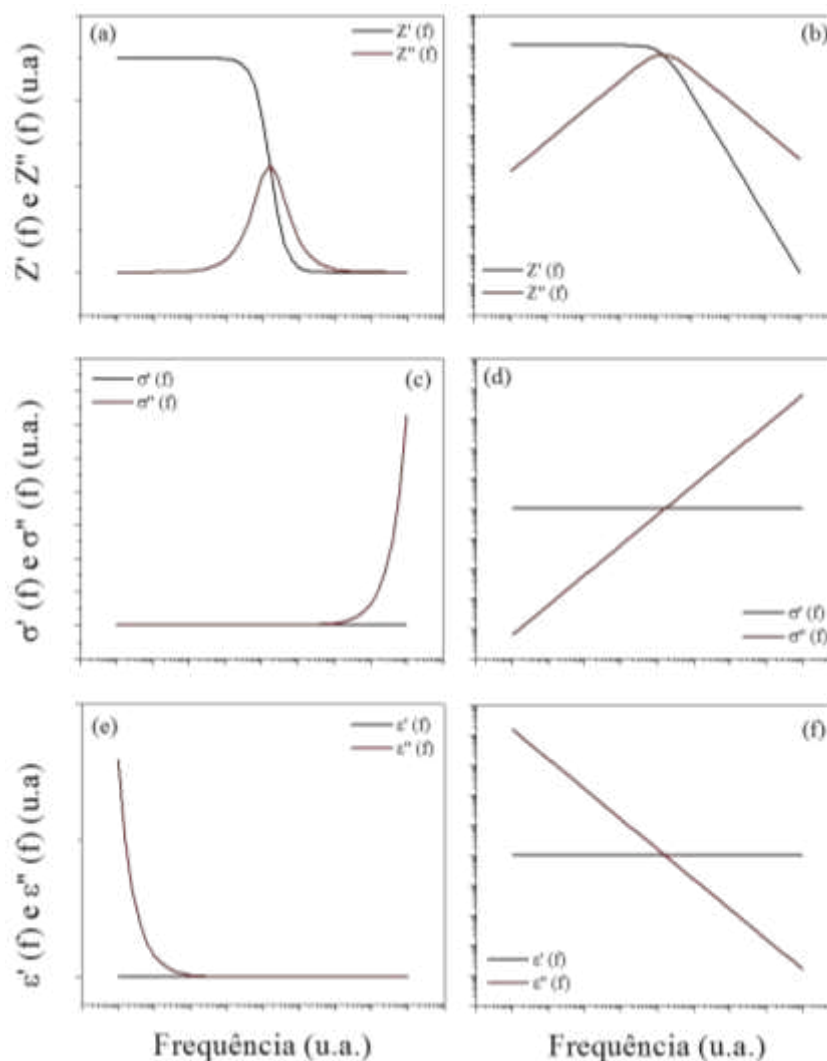


FIGURA 2.6: Representação qualitativa das curvas típicas das componentes real e imaginária obtidas das grandezas complexas $Z^*(f)$, $\sigma^*(f)$ e $\varepsilon^*(f)$ relacionadas na Tabela 2.I. Na coluna da esquerda, as curvas estão apresentadas em escala mono-log e à direita, em escala log-log. (a) e (b) impedância complexa; (c) e (d) condutividade complexa; (e) e (f) permissividade complexa.

A partir da Fig. 2.6 observa-se que a escala log-log deve ser explorada para uma melhor interpretação dos gráficos obtidos para as grandezas condutividade e permissividade complexas. Já a impedância complexa pode tanto ser avaliada por meio das curvas em escala mono-log quanto log-log, de acordo com a faixa de frequência de interesse a ser analisada. A interseção das curvas das componentes real e imaginária da impedância complexa nos fornece a chamada frequência de corte do sistema (f_0) que é associada ao tempo de relaxação, $\tau'_0 = 1/f_0$. Para tempos maiores que τ'_0 , ou equivalentemente em mais baixas frequências, a componente real da

impedância complexa é mais evidenciada enquanto que para maiores frequências, a componente imaginária é quem predomina.

2.6 – Modelos de condução elétrica em materiais desordenados

A exploração do comportamento da condutividade elétrica em função da frequência f do campo aplicado em materiais desordenados se estabeleceu como uma linha de interesse na área da matéria condensada após o trabalho de Geballe e Pollak em 1961 [96]. Em medidas realizadas com silício cristalino dopado, os autores verificaram que a componente real da condutividade obedecia a lei $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$, com $s \approx 0,8$, onde s é denominado parâmetro de salto. A partir de então, inúmeros trabalhos mostraram que sistemas desordenados apresentavam semelhante comportamento em faixas definidas de frequências e que tendiam a um patamar superior para valores muito altos de ω [22,96,97].

De um modo geral, o mecanismo microscópico de condução em sistemas sólidos desordenados é governado por dois processos físicos: i) saltos (hopping) e ii) tunelamento quântico assistido por fônons de portadores de cargas sobre uma barreira de potencial que separa dois centros energeticamente favoráveis em uma distribuição aleatória. A exata natureza dos mecanismos de condução de transporte de portadores de carga é principalmente obtida através da análise do comportamento de s com a temperatura. A seguir, é feita uma breve apresentação sobre os principais modelos que descrevem o comportamento do mecanismo de salto dos portadores de carga em sólidos desordenados poliméricos.

2.6.1 – Modelos baseados em circuitos resistor-capacitor (RC) em paralelo

O tipo de análise mais comum empregada para avaliar os resultados experimentais provenientes das medidas de impedância complexa é baseada em modelos fenomenológicos, onde a amostra é representada por um circuito equivalente de

elementos resistivos e capacitivos. Em outras palavras, as medidas ac de um dado material pode ser representada por uma combinação de um resistor e um capacitor, na qual o primeiro representa a contribuição dos processos de condução (movimento de cargas livres), enquanto o segundo representa a contribuição dielétrica (movimento de cargas ligadas). Para materiais sólidos desordenados normalmente a combinação em paralelo é mais adequada, uma vez que os efeitos de transporte de carga, tanto de cargas livres como de cargas ligadas, ocorrem simultaneamente, com maior ou menor predominância de um ou outro de acordo com a frequência de oscilação aplicada. A impedância complexa equivalente de um circuito RC em paralelo pode ser escrita por

$$\frac{1}{Z_{eq}^*(\omega)} = \frac{1}{Z_R^*} + \frac{1}{Z_C^*(\omega)} \quad (2.8)$$

onde $Z_R^* = R$ é a impedância reativa e $Z_C^* = -i/\omega C$ é a reatância capacitiva do sistema. Substituindo a impedância reativa e a reatância capacitiva, tem-se

$$\frac{1}{Z_{eq}^*(\omega)} = \frac{1}{R} + i\omega C = \frac{1 + i\omega RC}{R} \quad (2.9)$$

$$Z_{eq}^*(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (2.10)$$

Multiplicando a expressão acima pelo seu complexo conjugado e relacionando a componente real e a imaginária obtém-se

$$Z_{eq}^*(\omega) = \left(\frac{R}{1 + i\omega RC} \right) \cdot \left(\frac{1 - i\omega RC}{1 - i\omega RC} \right) = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.11)$$

$$Z'^2 + Z''^2 - R \cdot Z' = 0 \quad (2.12)$$

que pode ainda ser escrita na forma de um quadrado perfeito

$$\left(Z' - \frac{R}{2} \right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2 \quad (2.13)$$

permitindo notar que a Eq. 2.13 é a equação de uma circunferência no plano complexo centrada no par coordenado $(Z', Z'') = \left(\frac{R}{2}, 0\right)$. Dessa forma, é possível obter informações sobre o comportamento da impedância complexa tanto pela análise dos gráficos de $Z'(\omega)$ vs. ω e $Z''(\omega)$ vs. ω quanto do gráfico $Z''(\omega)$ vs. $Z'(\omega)$, conhecido como Diagrama de Argand ou também como Diagrama de Nyquist.

Observando a Tabela 2.I, vemos que para obter a condutividade alternada, σ^* , a partir da impedância complexa, Eq. 2.9, é preciso apenas considerar os fatores geométricos do sistema, onde

$$\sigma^*(\omega) = \frac{1}{Z_{eq}^*(\omega)} \frac{L}{A} = \frac{1}{R} \frac{L}{A} + i\omega C \frac{L}{A} \quad (2.14)$$

Observando a Eq. 2.14 podemos ver que o termo à esquerda, $\frac{1}{Z_{eq}^*(\omega)} \frac{L}{A}$, é a condutividade complexa total do sistema, enquanto o primeiro termo à direita é a contribuição das cargas livres, $\frac{1}{R} \frac{L}{A}$, e o segundo representa as características dielétricas do sistema, $C \frac{L}{A}$. Assim, a Eq. 2.14 pode ser expressa como sendo a soma das condutividades correspondentes aos processos de condução e dielétricos

$$\sigma_T^*(\omega) = \sigma_c^*(\omega) + i\omega \varepsilon^*(\omega) \quad (2.15)$$

onde a permissividade do meio, $\varepsilon^*(\omega)$, é igual a $C \frac{L}{A}$. A Eq. 2.15 está de acordo com a Equação de Maxwell usada para a descrição da corrente elétrica total em um material

$$\vec{J} = \sigma^*(\omega) \cdot \vec{E} + \varepsilon^*(\omega) \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.16)$$

onde a densidade de corrente \vec{J} corresponde à soma dos processos dielétricos e de condução. Assumindo-se um campo elétrico oscilante no tempo do tipo $\vec{E} = \vec{E}_m e^{i\omega t}$, onde $\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = i\omega \vec{E}$, e aplicando-se na Eq. 2.16, tem-se,

$$\vec{J} = \sigma_c^*(\omega) \cdot \vec{E} + i\omega \varepsilon^*(\omega) \cdot \vec{E} \quad (2.17)$$

ou ainda

$$\vec{J} = \sigma_T^*(\omega) \vec{E} \quad (2.18)$$

onde $\sigma_c^*(\omega)$ é a condutividade relacionada aos processos de condução, $\varepsilon^*(\omega)$ a permissividade complexa do sistema e $\sigma_T^*(\omega)$ é a condutividade alternada total.

Como já mencionado, a interseção das curvas das componentes real e imaginária da impedância complexa fornece a frequência crítica do sistema f_0 que por sua vez define o tempo de relaxação τ'_0 como $\tau'_0 = 1/f_0$. Para um circuito RC em paralelo, a resposta da polarização ao campo elétrico é caracterizada por um único tempo de relaxação. Porém, os sistemas sólidos desordenados nem sempre podem ser representados por um circuito equivalente baseado unicamente em elementos de circuito discretos e lineares, uma vez que esses circuitos não representariam a característica desordenada desses sistemas, nem o comportamento quasi-universal da condutividade ac, $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$, sugerindo que a condutividade seja independente da frequência. Nesse caso, em sistemas tais como os materiais poliméricos [22], torna-se bastante comum o uso de distribuições de tempos de relaxação para descrever o comportamento elétrico em função da frequência. Em outras palavras, a desordem nos materiais orgânicos pode produzir uma heterogeneidade na sua estrutura capaz de fazer a resistividade elétrica e a permissividade dielétrica variarem ponto a ponto ao longo do volume ou das interfaces entre eletrodo/polímero e/ou polímero/polímero. Tal dependência espacial da resistividade e da permissividade dielétrica induz uma distribuição de tempos de relaxação que pode se dar em torno de τ'_0 .

Uma função resposta bastante utilizada para a descrição da impedância complexa de materiais desordenados é dada pela equação de Havrilliak-Negami

(HN) [53], baseada em uma distribuição não uniforme de tempos de relaxação, como expresso na Eq. 2.18.

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{[1 + (i\omega RC)^\alpha]^\beta} \quad (2.18)$$

Os parâmetros α e β podem assumir valores entre 0 e 1 e inferem sobre o grau de desordem do sistema. A equação HN é a forma mais geral de representar as distribuições de tempos de relaxação, onde assume-se que tanto α quanto β são diferentes de 1. Para sistemas onde há apenas um tempo de relaxação, o comportamento é descrito por um circuito equivalente RC em paralelo, comumente chamado de processo de relaxação de Debye, onde α e β são iguais a 1. Tomando-se $\alpha \neq 0$ e $\beta = 1$ na Eq. 2.18, tem-se um processo de relaxação que obedece a uma distribuição simétrica do tipo gaussiana. Nesse caso, há uma uniformidade nos tempos de relaxação em todo o volume do material. Já para $\alpha = 1$ e $\beta \neq 0$, tem-se uma distribuição assimétrica do tipo lorentziana para τ'_0 , ou seja, há diferentes distribuições de tempos de relaxação ao longo do material estudado. Em particular, para $\alpha \neq 0$ e $\beta = 1$ o processo é chamado de Cole-Cole e para $\alpha = 1$ e $\beta \neq 0$, chamado de Davidson-Cole. A título de ilustração, a Fig. 2.7 mostra os comportamentos de $Z'(f)$ e $Z''(f)$ vs. f para os processos citados [53] com seus respectivos Diagramas de Argand, representados por $Z''(f)$ vs. $Z'(f)$.

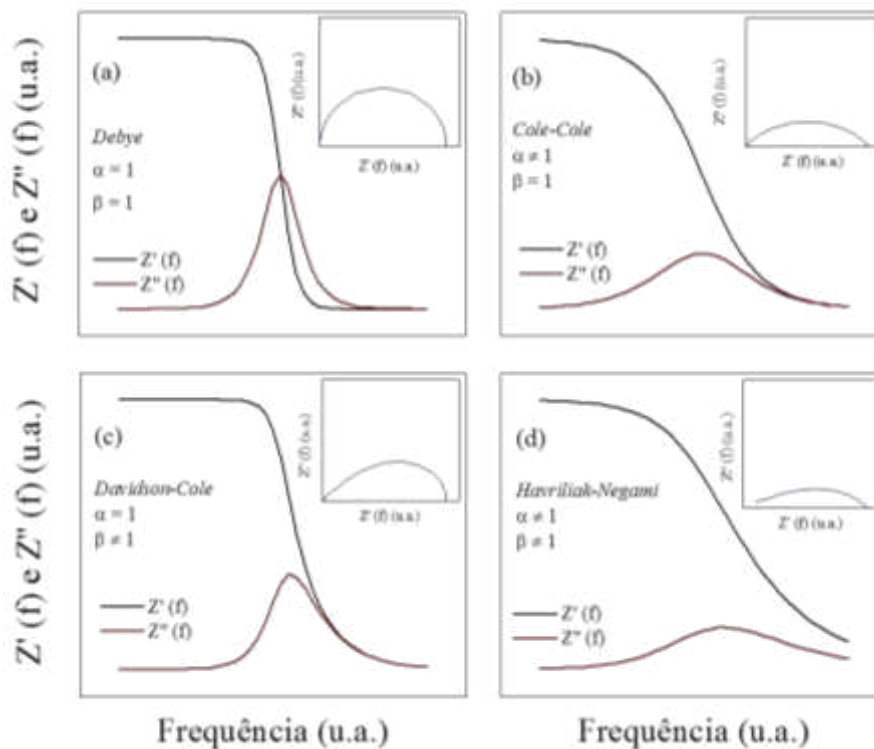


FIGURA 2.7: Curvas típicas das componentes real e imaginária da impedância complexa obtidas para os processos de (a) *Debye* ($\alpha = 1$ e $\beta = 1$), (b) *Cole – Cole* ($\alpha = 0,5$ e $\beta = 1$), (c) *Davidson – Cole* ($\alpha = 1$ e $\beta = 0,5$) e (d) *Havriliak – Negami* ($\alpha = 0,5$ e $\beta = 0,5$), com seus respectivos Diagramas de Argand, representados por $Z''(f)$ vs. $Z'(f)$. Todas as curvas foram obtidas a partir da Eq. 2.18 e estão representadas qualitativamente em escala mono-log.

2.6.2 – Modelo de barreiras de energia livres aleatórias (Random Free Energy Barrier Model – RFEB) contínua e uniformemente distribuídas

O estudo microscópico sobre os processos de condução dos portadores de carga em sólidos desordenados é geralmente explorado a partir da teoria de saltos (hopping). O termo hopping refere-se ao deslocamento de uma carga de uma posição inicial para outro sítio próximo a ela [19]. O modelo de Barreiras de Energia Livres e Aleatórias (em inglês, “Random Free Energy Barrier model” – RFEB) proposto por J. C. Dyre em 1985 é visto como o principal modelo de saltos existentes na literatura [18,19]. O modelo considera a desordem do meio através de uma distribuição aleatória de barreiras de energia uniforme e continuamente distribuídas ao longo do volume dos materiais. Dyre desenvolveu um modelo [18,19,98], onde os portadores de cargas devem ultrapassar, sob a ação de um campo elétrico externo oscilante no tempo,

barreiras de potencial de alturas variáveis definidas em um intervalo fixo de energia mínima (E_{min}) e máxima (E_{max}). Como resultado, o modelo RFEB prevê o comportamento quasi-universal da condutividade ac, $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$, com $s \approx 0,8$.

A frequência de salto dos portadores depende diretamente dos valores das energias mínima e máxima das barreiras: quanto maior a altura das barreiras menor será a frequência com que os portadores conseguirão saltá-las. Assume-se que, para transpô-las, o portador despenda um tempo τ dependente de uma energia de ativação térmica, $\tau = \tau_0 \cdot e^{-E/kT}$, onde τ é um tempo característico (denominado tempo de espera) e τ_0 um parâmetro que depende, dentre outros fatores, da distância média de saltos (r) dos portadores de carga [19]. A Fig. 2.8 apresenta um esquema ilustrativo unidimensional do comportamento de um portador de cargas frente ao modelo RFEB [98]. Além da previsão da quasi-universalidade ac, nesse modelo o comportamento dispersivo da condutividade aparece independente da temperatura e da composição química do material estudado [18].

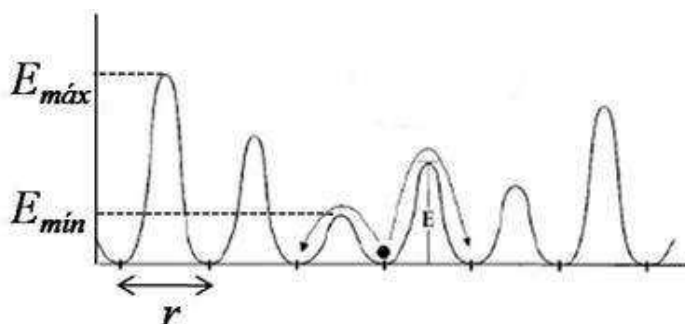


FIGURA 2.8: Potencial típico descrito em um modelo de saltos unidimensional. E_{min} e E_{max} são respectivamente, a energia mínima e a energia máxima das barreiras a que os portadores de saltos estão sujeitos. As barreiras são uniformemente e continuamente distribuídas por uma distância r entre elas e a frequência de saltos é dependente da temperatura do sistema.

Além do tratamento estatístico da Teoria do Campo Médio e da Teoria do Passeio ao Acaso Contínuo no tempo [18,19] realizado por Dyre, outra abordagem para a obtenção do modelo RFEB foi desenvolvida por R. F. Bianchi [21] e colaboradores que basearam-se no transporte estocástico de salto de portadores de carga em sistemas tipicamente resistivos-capacitivos. Ambos os resultados deram origem à Eq. 2.19

$$\sigma_D^*(\omega) = \frac{\frac{\omega}{\gamma'_{min}} \sigma_{0D} i}{\ln \left(\frac{1 + \frac{\omega i}{\gamma'_{min}}}{1 + \frac{\omega i}{\gamma'_{max}}} \right)} - \frac{\omega \sigma_{0D} i}{\gamma_{min} \ln \left(\frac{\gamma'_{max}}{\gamma'_{min}} \right)} \quad (2.19)$$

onde σ_{0D} é a condutividade dc do material, γ'_{min} a frequência de salto dos portadores para as maiores barreiras e γ'_{max} a frequência de saltos para as menores barreiras. Todos os parâmetros são obtidos diretamente das curvas experimentais $\log[\sigma'(\omega)]$ e $\log[\sigma''(\omega)]$ vs. $\log(\omega)$, representadas esquematicamente na Fig. 2.9.

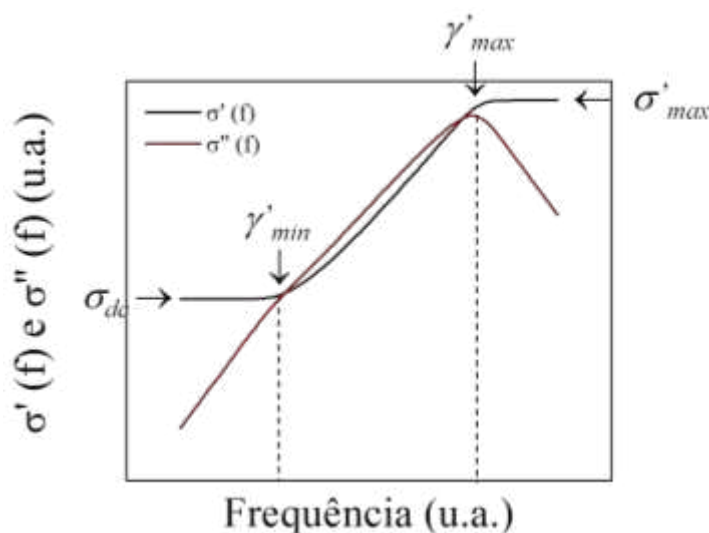


FIGURA 2.9: Representação do comportamento típico das componentes real e imaginária da condutividade alternada obtida com sistemas sólidos desordenados.

Na Fig. 2.9 o primeiro patamar define os parâmetros γ'_{min} (frequência crítica) e $\sigma_0 = \sigma_{dc}$, que é o valor aproximado da condutividade em regime dc, ou seja, quando $\omega \rightarrow 0$. Já o segundo patamar define γ'_{max} , dificilmente medido experimentalmente por ocorrer em frequências muito maiores que o limite máximo que os equipamentos comerciais conseguem alcançar. A diferença $\Delta\sigma' = \sigma'_{max} - \sigma_{dc}$ tende a diminuir quanto mais condutivo for o material, tendendo a um comportamento metálico (Drude) onde σ' independe de ω . Além disso, a extensão do primeiro patamar, definido por γ'_{min} , cujo valor coincide com a intersecção entre as componentes real e imaginária da condutividade ac, tende a ser

menor quanto mais resistivo for o material. Isto é, γ'_{min} será menor se σ_{dc} também for. Como γ'_{max} é dificilmente medido e possui valor várias ordens de grandeza maior que γ'_{min} , o primeiro termo da Eq. 2.19 é dominante e pode então ser reescrita como

$$\sigma_D^*(\omega) = \frac{\frac{\omega i}{\gamma'_{min}} \sigma_{0D}}{\ln\left(1 + \frac{\omega i}{\gamma'_{min}}\right)} \quad (2.20)$$

que representa a expressão para a condutividade alternada quando $\gamma'_{max} \gg \gamma'_{min}$.

2.6.3 – Modelo de distribuição de barreiras de energia discretas e não uniformes (RFEB-G)

Não obstante a previsão do comportamento quasi-universal da condutividade ac abranger grande parte dos materiais sólidos desordenados, resultados experimentais apontam que sistemas heterogêneos podem apresentar valores diferentes de 0,8 para a inclinação da curva de condutividade ac em função da frequência [26-28]. Vale destacar que os trabalhos da literatura reportam inclinações diferentes de 0,8 tanto para sistemas com composições químicas diferentes e submetidos à mesma temperatura [26] quanto para sistemas com mesma composição química, porém em temperaturas diferentes [28]. Desse modo, a quasi-universalidade da condutividade ac proposta por Dyre não se aplica de forma satisfatória a materiais não homogêneos, apontando a necessidade da elaboração de um modelo que englobe as características desses sistemas desordenados. Diante dessa limitação, o trabalho mais recente desenvolvido no nosso grupo de pesquisa propõe uma generalização do modelo RFEB, publicada em detalhes na Dissertação de Mestrado de Jullianna Dénes Couto [29]. Nessa generalização, sob a ação de um campo elétrico oscilante no tempo, os portadores de carga devem vencer uma distribuição discreta e não uniforme de barreiras de energia. Como consequência, o valor de s obtido a partir da inclinação da curva de condutividade ac em função da frequência pode variar entre 0 e 1, de

acordo com a distribuição que melhor descreve o comportamento do sistema desordenado observado experimentalmente [29].

As aproximações utilizadas por Dyre na definição do modelo RFEB para o transporte por hopping baseiam-se em uma função-distribuição que calcula a média do número de saltos ao longo do volume do material em um intervalo de tempo para uma distribuição uniforme de barreiras de energia [18,19]. Porém, a proposta de estudar distribuições de barreiras de energia não uniformes pode levar a funções de densidade de probabilidade ($\rho(E)$) que não apresentam soluções analíticas quando impostas a uma distribuição contínua de energia. Assim, como uma forma de representar qualquer distribuição de energia, buscou-se uma aproximação alternativa para $\rho(E)$ em termos de uma distribuição normalizada de deltas de Dirac [29], de modo que

$$\rho(E) = \sum_{n=1}^N P(E_n)\delta(E - E_n) \quad (2.21)$$

Na Eq. 2.21, E é a barreira de energia que o portador deve transpor, E_n corresponde à n ésima barreira de energia definida pela função delta de Dirac, $\delta(E - E_n)$, e $P(E_n)$, por sua vez, equivale à distribuição de probabilidade aplicada a essas barreiras de energia, tal que $\sum_{n=1}^N P(E_n) = 1$. Tomando-se um intervalo infinitesimal de energia é esperado que tal aproximação leve aos mesmos resultados obtidos por J. C. Dyre [19] para distribuições contínuas de energia. Em outras palavras, a discretização das barreiras de energia permite a solução analítica da equação, e quando o número de barreiras N é consideravelmente grande, $N \rightarrow \infty$, reconstitui-se o intervalo contínuo [29]. A discretização das barreiras de energia permite ainda que $\rho(E)$ seja expressa em termos de uma distribuição de energia ($P(E)$) não uniforme.

A Eq. 2.22 representa a expressão para a condutividade alternada de sistemas sólidos desordenados cuja distribuição de energia não é continuamente distribuída ao longo do volume do material, ou seja, essa equação representa uma generalização do modelo RFEB, que pode ser reconstituído tomando-se N muito grande. Já para N muito pequeno, tem-se como resposta para a condutividade, uma barreira única de energia cujo mecanismo de condução é típico de um sistema ordenado.

$$\sigma^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\sum_{n=1}^N P(E_n)} \sum_{n=1}^N \frac{P(E_n)}{\gamma_n} \left[\frac{\sum_{n=1}^N P(E_n)}{\sum_{n=1}^N \frac{P(E_n)}{\gamma_n + i\omega}} - i\omega \right] \quad (2.22)$$

Vale ainda destacar que a grande contribuição da Eq. 2.22 está na versatilidade da equação generalizada, que permite a utilização de quaisquer distribuições de probabilidade independente de serem contínuas em um intervalo fechado [29]. Nesse caso, distribuições de probabilidade como a Gaussiana, Eq. 2.23, dentre outras podem ser diretamente aplicadas à expressão de condutividade alternada de modo a estudar materiais desordenados que apresentam, por exemplo, diferentes morfologias, transições, fase, ou qualquer outra característica que cause influência direta nos mecanismos de transporte de cargas em sistemas sólidos desordenados.

Diante da grande variedade de trabalhos presentes na literatura que utilizam a distribuição de probabilidade Gaussiana em modelos de condução em sistemas desordenados [99-101], essa distribuição foi utilizada como um estudo de caso e aplicada ao sistema híbrido orgânico-inorgânico explorado nesse trabalho. A Eq. 2.23 corresponde à representação algébrica da densidade de probabilidade Gaussiana, basicamente definida por dois principais parâmetros: E_m e a que respondem pela posição e forma da distribuição, respectivamente.

$$P(E) = \frac{1}{a\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_m)^2}{2a^2}} \quad (2.23)$$

onde, a é denominado desvio padrão e E_m o ponto de simetria ou média da curva, ou seja, o ponto médio que apresenta máxima probabilidade de ocorrência entre as barreiras de energia mínima e máxima. Quanto maior o desvio padrão, mais larga e plana é a curva Gaussiana, o que indica que a distribuição está mais próxima de uma distribuição uniforme [29]. É importante ressaltar que valores de energia negativos não são fisicamente válidos.

A Fig. 2.10 apresenta uma ilustração da variação no valor da inclinação da componente real da condutividade alternada em função da frequência, de acordo com

o valor do desvio padrão α . Na inserção, destaca-se a função densidade de probabilidade Delta de Dirac com distribuição de probabilidade Gaussiana.

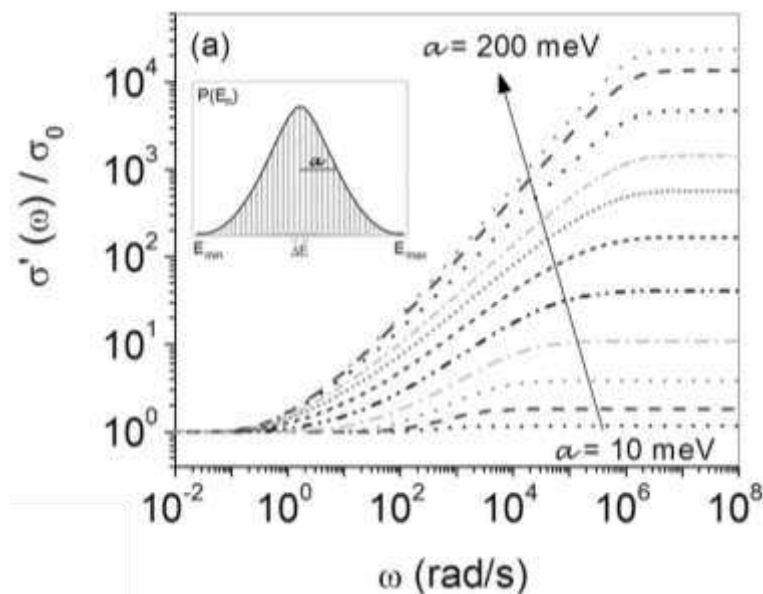


FIGURA 2.10: Variação no valor da inclinação da componente real da condutividade alternada em função da frequência, de acordo com o valor do desvio padrão α [29]. Na inserção, destaca-se a função densidade de probabilidade Delta de Dirac com distribuição de probabilidade Gaussiana.

Observa-se na Fig 2.10 que a inclinação da curva da componente real da condutividade alternada, associada ao parâmetro de saltos s , varia em função do desvio padrão α , permitindo a obtenção de valores de $s \neq 0,8$. Observa-se ainda que o resultado obtido pelo modelo RFEB é facilmente reconstituído tomando-se o desvio padrão α como muito grande.

No próximo capítulo são apresentados os materiais, os equipamentos e os métodos de medidas utilizados para obtenção das curvas de impedância complexa e, conseqüentemente, de admitância e de condutividade alternada a serem exploradas através da aplicação e discussão dos modelos de transporte de carga citados acima.

Capítulo 3

MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS DE MEDIDAS

Nesse capítulo são descritos os procedimentos experimentais usados na obtenção dos sistemas de polianilina e poli(vinil sulfato de sódio) automontados pela técnica camada por camada (layer-by-layer) e de filmes de polianilina e pentóxido de vanádio depositados por casting. Além disso, são apresentadas breves descrições dos equipamentos experimentais e dos métodos de medidas usados na caracterização dos sistemas poliméricos estudados nesse trabalho. Dentre as medidas de caracterização realizadas destacam-se as de impedância complexa, bem como as medidas complementares de espessura e de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS).

3.1 – Sistema polianilina/poli(vinil sulfato de sódio) – PANI/PVS

A rota de síntese química da polianilina (PANI) utilizada nesse trabalho é caracterizada pelo emprego de agente oxidante em excesso durante o processo de polimerização do monômero anilina [102]. Primeiro, o monômero é purificado pelo método de destilação fracionada com o objetivo de eliminar as substâncias oxidadas, principalmente pela presença de luz. Depois, para o processo de polimerização, 11,52 g de persulfato de amônio são diluídos em 200 mL de solução HCl 1 M em um béquer (A) e 20 mL da anilina destilada é misturada a 300 mL de solução HCl 1 M em outro béquer (B). Em seguida, os béqueres são levados ao refrigerador e mantidos próximos à temperatura de 0° C por cerca de 10 min. Logo após, em um banho de gelo e sob agitação constante, o conteúdo do béquer A é lentamente adicionado ao béquer B. Rapidamente a solução passa de transparente para o lilás e, após duas

horas de agitação, para o verde escuro, característica da PANI em seu estado condutor. Após as duas horas de agitação, a solução é filtrada e o filtrado resultante é lavado com água destilada até que o líquido obtido fique praticamente incolor. Para completar essa etapa, o “bolo” é lavado com 1 L de acetona a fim de se eliminar possíveis oligômeros e resíduos orgânicos resultantes do processo de polimerização. O polímero resultante é então desdopado utilizando-se 1 L de solução aquosa de hidróxido de amônio 1 M, onde a PANI é colocada e mantida em agitação por cerca de 15 h. O pH da solução é então medido (10,8), confirmando que a desdopagem ocorreu. Por fim, a solução polimérica é novamente filtrada e colocada em dessecador a vácuo para cumprir o processo de secagem do material obtido.

O método de automontagem camada por camada (layer-by-layer – LbL) propicia a fabricação de filmes com espessuras variando de alguns a centenas de nanômetros [103], o que permite o estudo do comportamento das propriedades elétricas de filmes ultrafinos e, em especial, pode aumentar a sensibilidade quando utilizados como camada ativa em sensores de gás. Para a fabricação de filmes nanoestruturados pela técnica de automontagem LbL, faz-se necessário a utilização de três soluções: (i) uma aniônica, (ii) outra catiônica e (iii) uma solução de lavagem. Primeiro o substrato é imerso em uma solução contendo, respectivamente, polycations (solução catiônica) ou poliânions (solução aniônica) durante um determinado período de tempo. Em seguida, o substrato é sujeito à secagem e, já com uma camada, é enxaguado em uma solução de lavagem e novamente seco. Após a adsorção dessa camada, o substrato é colocado em outra solução, de característica elétrica oposta a anterior e uma nova camada é adsorvida. Como anteriormente, o substrato é seco, enxaguado e novamente seco. No final do processo, o substrato contém uma bicamada e a repetição de tal procedimento leva à adsorção de sucessivas bicamadas.

Como polieletrólito aniônico foi usada uma solução aquosa de poli(vinil sulfato de sódio) (PVS), 25% wt, adquirido da empresa Sigma-Aldrich. Para a produção dos filmes automontados [104], a solução de PVS foi diluída em água Milli-Q a uma proporção de 100 μ L de PVS para cada 24 mL de água e o pH ajustado a 2,5 com solução aquosa de HCl 1 M. Após os ajustes de concentração e pH, a solução final foi filtrada em papel 28 μ m para evitar o surgimento de impurezas adsorvidas junto aos filmes. Para a preparação da solução catiônica, foi

utilizada polianilina dissolvida em N,N-dimetil acetamida (C_4H_9NO) (DMAc) com concentração inicial de 10,0 mg/mL. A solução passou por uma primeira filtragem em papel de 8 μm e depois por uma segunda filtragem em filtro de vidro de poros com diâmetro de 0,7 μm . De posse da solução final de PANI em DMAc, foi preparada a solução para mergulho dos substratos, com 0,2 mL de PANI (DMAc) em 30 mL de HCl dissolvido em água ultrapura e pH ajustado para 2,5 cuja concentração final foi aproximadamente 70 $\mu\text{g/mL}$. Após cada mergulho nas soluções catiônica e aniônica, os substratos são submetidos ao enxágüe em uma solução de HCl pH 2,5 dissolvido em água destilada pelo sistema Milli-Q.

As multicamadas de PANI/PVS foram depositadas em substratos de poliestireno (PS) a fim de se obter sistemas flexíveis e de baixo custo para utilização como sensores descartáveis de amônia em granjas avícolas. A hidrofilição dos substratos foi obtida submetendo as lâminas de PS à limpeza por UV-ozônio que consiste na exposição do substrato por cerca de 15 minutos à radiação ultravioleta emitida por lâmpadas germicidas [103]. A adsorção das bicamadas foi monitorada por medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-VIS para acompanhamento tanto do processo de crescimento das bicamadas, como também da forma do espectro eletrônico do material.

3.2 – Sistema polianilina/pentóxido de vanádio – PANI/ V_2O_5

Para a fabricação dos filmes de polianilina e pentóxido de vanádio sol-gel (PANI/ V_2O_5), primeiro foram preparados o gel de pentóxido de vanádio e a solução de anilina em meio ácido. O gel de pentóxido de vanádio foi obtido pela Profa. Dra. Elídia M. Guerra vinculada à Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Alto Paraopeba, por meio de uma solução aquosa de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) 0,1 mol/L usando uma coluna de troca catiônica Dowex 50x8 acidificada. A acidificação é realizada utilizando uma solução de HCl com pH igual a 2,0. À medida que a solução de NH_4VO_3 passa pela coluna de troca iônica, ocorre a captura de NH_4 pela resina e liberação de H^+ para a solução, o que provoca o escurecimento da resina. Como produto, é obtida uma solução amarelada (ácido polivanádico – HVO_3) com propriedades autocatalíticas que após uma semana em repouso, se

converte no gel de pentóxido de vanádio de cor vermelha escura e com maior viscosidade. Antes da preparação da solução de anilina em meio ácido, o monômero é purificado pelo método de destilação fracionada. Após esse procedimento, é preparada uma solução de anilina 0,2 M em meio ácido utilizando 0,02 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Para a obtenção da solução de anilina em meio ácido são necessários 0,91 mL de anilina concentrada em um volume final de 50 mL da solução ácida de H_2SO_4 .

Finalmente, para a preparação final da solução de PANI/ V_2O_5 , é gotejado cuidadosamente e sob agitação constante, 4,0 mL da solução de anilina em meio ácido em 30 mL de V_2O_5 sol gel com concentração de 0,1 M. Finalizada a adição do material orgânico, a solução contendo PANI/ V_2O_5 continua sob agitação por 48 horas. Após as 48 horas é obtida uma solução verde escura de aparência metálica. A solução de PANI/ V_2O_5 é então depositada sobre substratos de vidro, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, por meio da técnica casting.

3.3 – Preparação das amostras para medidas elétricas

A fabricação dos dispositivos utilizados para a realização das medidas elétricas consiste na deposição dos filmes de PANI/PVS por LbL e dos filmes de PANI/ V_2O_5 por casting e, posteriormente, na deposição dos pares de eletrodos de tinta prata sobre os filmes, via técnica de impressão silk-screen. A Fig. 3.1 mostra uma sequência de fotografias para ilustrar o processo de fabricação dos eletrodos fazendo-se uso de tela para silk e de tinta prata CI-1001 ECM. Tal processo foi realizado no nosso grupo de pesquisa, possibilitando a fabricação de eletrodos de forma autônoma e independente. A Fig. 3.1.a mostra a tela com 20 pares de eletrodos, cuja máscara para confecção da tela foi projetada com o auxílio do programa Corel Draw X4. Pequena quantidade de tinta prata é espalhada acima da máscara, formando uma linha contínua, que é então distribuída com o auxílio do rodo. As Figs. 3.1.b e 3.1.c mostram o resultado sobre o substrato, que pode ser flexível ou não, já com os 20 pares de eletrodos impressos.

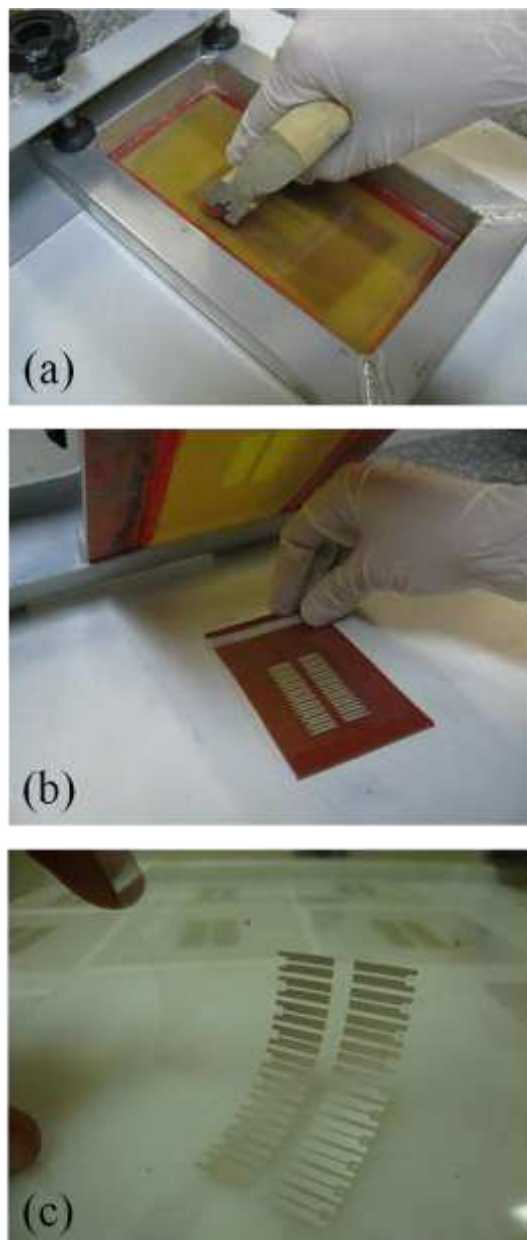


FIGURA 3.1: Processo de fabricação dos eletrodos de tinta prata via técnica de impressão silk-screen.

As telas utilizadas para o silk-screen contêm 20 máscaras de 10 mm de comprimento (L) e 600 μm de espaçamento entre eletrodos (d). É importante destacar que essa técnica possibilita a fabricação de centenas de sensores em um curto intervalo de tempo e a custo bastante reduzido em relação à fabricação de microeletrodos interdigitados, por exemplo. Enquanto a Fig 3.2.a mostra o substrato flexível de PS com filmes de PANI/PVS e eletrodos de tinta prata, a Fig. 3.2.b, mostra os sensores prontos para utilização recortados com uma faca de corte

apropriada. Um par de eletrodos foi desenhado com as dimensões de L e d em destaque, como mostrado na Fig. 3.2.c.

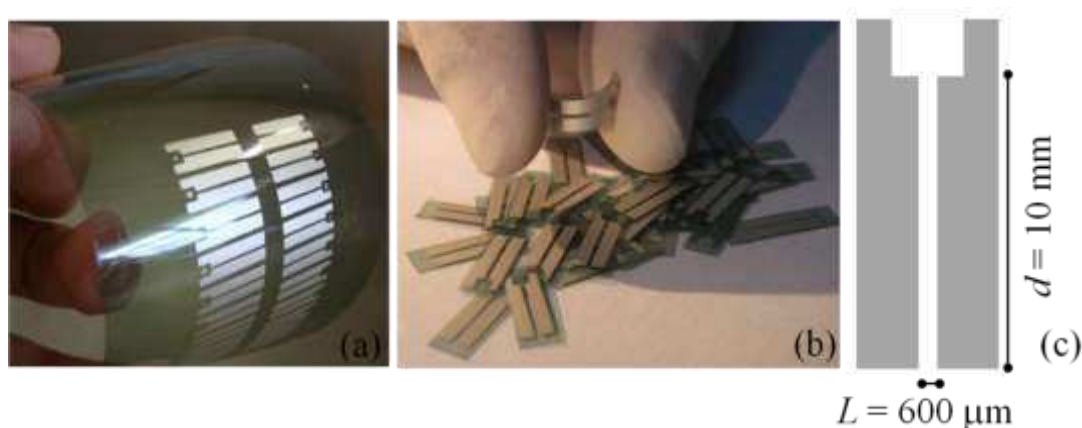


FIGURA 3.2: (a) Substrato flexível de PS com filmes de PANI/PVS, e eletrodos de tinta prata. (b) Sensores recortados prontos para serem utilizados. (c) Par de eletrodos desenhado com as dimensões de L e d em destaque.

3.4 – Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível

O espectro de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) nos permite acompanhar o crescimento dos filmes automontados e também avaliar se o material está dopado ou não de acordo com a forma do espectro eletrônico do material. Para tanto, medidas de absorção na região do UV-VIS foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1650 PC, que permite a realização de medidas de absorção no intervalo entre 190 a 1100 nm.

3.5 – Equipamentos utilizados como câmara de gás e detector de amônia

A Fig. 3.3 mostra o aparato experimental composto por uma caixa de acrílico utilizada para simular as condições ambientais encontradas em galpões de

confinamento animal. Nessa caixa utilizada como uma câmara de gás, existem 5 pares de contatos elétricos conectados a uma chave comutadora, que por sua vez é ligada aos equipamentos de medidas elétricas. Esse dispositivo permite que 5 sensores estejam submetidos simultaneamente às mesmas condições ambientais durante a aquisição das medidas de interesse. O gás amônia é produzido a partir da inserção de ar, com o auxílio de uma seringa, em uma proveta contendo NH_4OH em estado líquido. O borbulhamento do líquido provoca a evaporação do gás NH_3 e a sua vazão é controlada através da uma válvula manual.

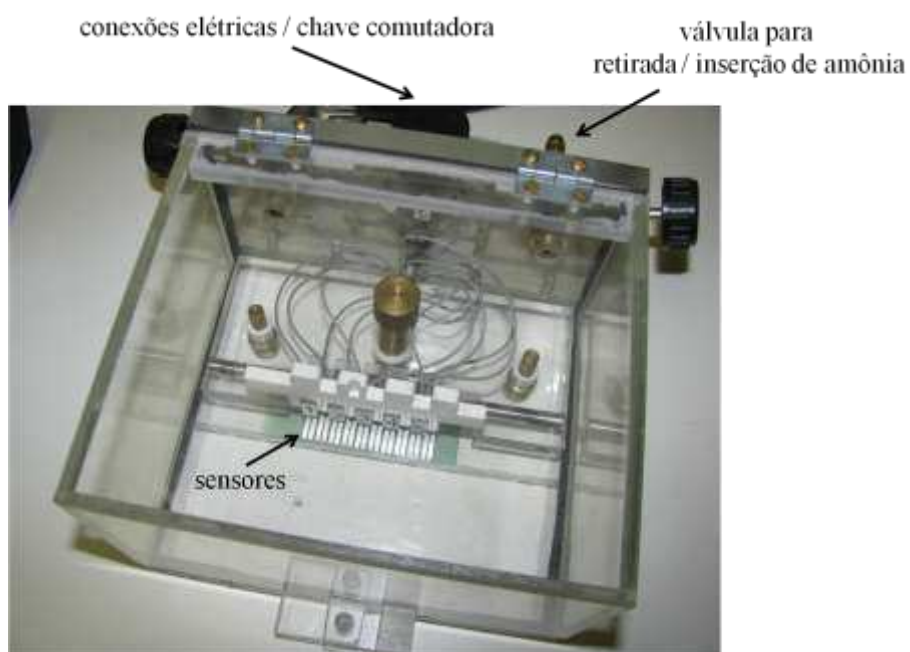


FIGURA 3.3: Caixa de acrílico, com conexões elétricas, utilizada como câmara de gás para simular as condições ambientais de galpões de confinamento animal.

Nesse ambiente, a concentração de amônia é monitorada com o auxílio de um detector de amônia digital portátil comercial, mostrado na Fig. 3.4, modelo DG-200 fabricado pela Instrutherm e adquirido pelo laboratório de pesquisa LAPPEM – UFOP pelo valor aproximado de R\$ 1.800. As especificações técnicas fornecidas pela fábrica incluem o tipo de sensor (eletroquímico) e o tipo de teste (por difusão) além de informar as concentrações de 0 a 100 ppm como limites de escala.



FIGURA 3.4: À esquerda, detector de amônia digital portátil comercial, modelo DG-200, marca Instrutherm. À direita, detector disposto dentro da câmara de gás.

3.6 – Equipamentos para medidas de espessura dos filmes

Medidas de espessura dos filmes automontados foram realizadas com um perfilômetro Dektak 150 da Veeco Instruments em colaboração com o Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” do Instituto de Física de São Carlos – USP. Este equipamento possui uma ponta de diamante que percorre parte do substrato e do filme, registrando o perfil de um em relação ao outro. O “degrau” entre filme e substrato, obtido previamente fazendo-se um risco na amostra, fornece a espessura do filme.

3.7 – Equipamentos para medidas elétricas em corrente contínua (dc) e em corrente alternada (ac)

Dois dos métodos mais importantes para estudar os mecanismos de condução e os fenômenos de interface de sistemas sólidos desordenados e/ou dispositivos eletrônicos são os métodos de correntes contínua (dc) e alternada (ac). A Fig. 3.5 mostra o esquema do aparato experimental utilizado para essas medidas à temperatura ambiente. A amostra é colocada dentro da caixa de acrílico descrita na seção 3.5 e conectada ora à fonte de tensão em corrente contínua ora à ponte de impedância. Os dados são adquiridos via placa GPIB acoplada a um microcomputador.



FIGURA 3.5: Esquema do aparato experimental utilizado para a realização das medidas elétricas dc e ac e aquisição de dados. A amostra é colocada dentro da caixa de acrílico descrita na sessão 3.5 e conectada ora à fonte de tensão dc, ora à ponte de impedância. Os dados são adquiridos via placa GPIB acoplada ao microcomputador.

Em medidas de corrente contínua (dc), uma tensão V é aplicada à amostra e a corrente I que flui pelo sistema é detectada em função de V . O levantamento da curva de corrente vs. tensão ($I - V$) proporciona principalmente a investigação dos mecanismos que regem os processos de injeção nos filmes produzidos. A fonte de tensão utilizada foi um eletrômetro Keithley 6517A Electrometer/High Resistance Meter, que permite aplicação de tensão de $1 \mu\text{V}$ a 210 V. Medidas de impedância em corrente alternada (ac) também foram realizadas nas amostras. Nesse caso, aplicou-se uma tensão V com amplitude fixa, variando-se a frequência de oscilação f . A ponte de impedância nos fornece as componentes da impedância complexa ($Z^*(f) = Z'(f) - iZ''(f)$) como função de f . Para essas medidas foi utilizada a ponte de impedância Solartron 1260 Impedance/Gain Phase Analyser, que permite aplicação de uma amplitude de tensão de 0 a 3 V em um intervalo de frequência de $10 \mu\text{Hz}$ a 32 MHz.

Além das medidas elétricas realizadas na caixa de acrílico utilizada como câmara de gás, também foram levantadas as curvas $I - V$ e de $Z^*(f) = Z'(f) - iZ''(f)$ variando-se a temperatura a que o sistema estava submetido.

O sistema de criogenia adquirido e montado no LAPPEM – UFOP durante o doutoramento permite a realização de medidas óticas e elétricas entre 10 K e 500 K e é constituído por um compressor de gás hélio, um controlador de temperatura, uma bomba de vácuo e um criostato. Os principais componentes do corpo do criostato incluem a cabeça fria, onde ocorre a expansão do gás hélio, e o dedo frio, onde a amostra é devidamente acondicionada de acordo com o tipo de medida a ser

realizada, se ótica ou elétrica. O compressor de gás hélio modelo HC-4E1 da marca Sumitomo opera de acordo com o ciclo termodinâmico denominado Gifford-McMahon que consiste na compressão do gás dentro do compressor e expansão dentro da cabeça fria do criostato. A temperatura desejada para a realização das medidas é programada pelo controlador modelo Cryogenic Temperature Controller Cryo-con 32 acoplado ao dedo frio através de um aquecedor e um sensor de temperatura. Todos os componentes internos do criostato são protegidos por duas capas: a mais interna tem a função de proteger o sistema de radiações e de blindar eletrostaticamente o sistema, enquanto a capa mais externa é quem permite a evacuação da câmara interna do equipamento. A Fig. 3.6 mostra uma sequência de três fotografias do criostato montado no LAPPEM: (a) sistema fechado e evacuado com todas as conexões acopladas, incluindo elétricas, de troca de gás hélio e de evacuação; (b) criostato aberto mostrando o dedo frio onde a amostra é posicionada e onde o aquecedor e sensor de temperatura são conectados; e (c) destaque para o porta-amostras adequado para as medidas elétricas das amostras utilizadas como objeto de estudo neste trabalho.

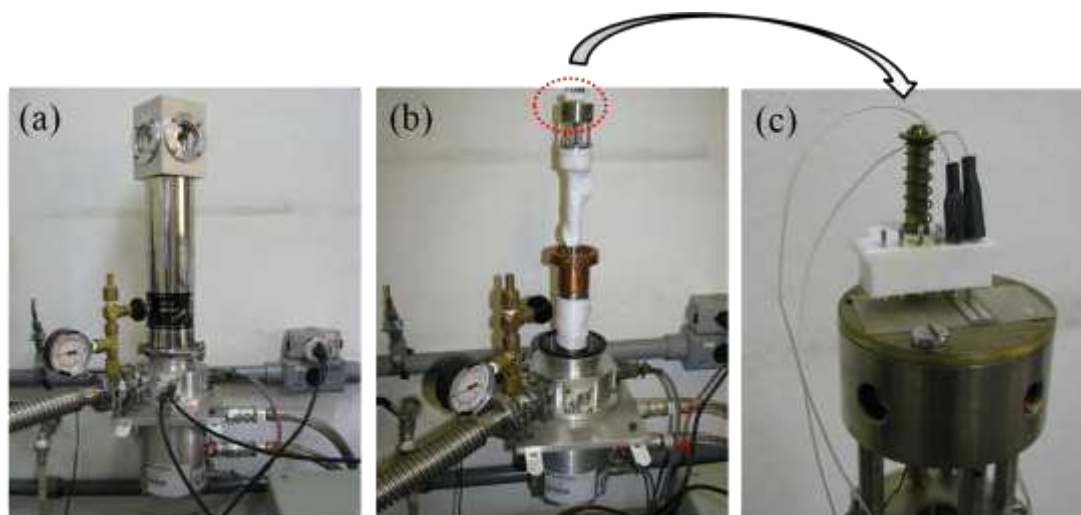


FIGURA 3.6: Sequência de fotografias mostrando o criostato montado no LAPPEM – UFOP: (a) sistema fechado e evacuado com todas as conexões acopladas, incluindo elétricas, de troca de gás hélio e de evacuação; (b) criostato aberto mostrando o dedo frio onde a amostra é posicionada e onde o aquecedor e sensor de temperatura são conectados; e (c) destaque para o porta-amostras adequado para as medidas elétricas das amostras utilizadas como objeto de estudo neste trabalho.

Capítulo 4

CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS PANI/PVS E PANI/V₂O₅

Esse capítulo foi organizado em duas seções que dão destaque separadamente à caracterização elétrica em corrente alternada dos sistemas estudados: polianilina/poli(vinil sulfato de sódio) (PANI/PVS) e polianilina/pentóxido de vanádio (PANI/V₂O₅). Também são apresentadas caracterizações auxiliares de medidas elétricas em corrente contínua e de absorção na região do ultravioleta-visível, para avaliação do comportamento ôhmico dos sensores e acompanhamento do crescimento dos filmes automontados de PANI/PVS, respectivamente.

4.1 – Sistema polianilina/poli(vinil sulfato de sódio) – PANI/PVS

4.1.1 – Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível

Para acompanhar o crescimento dos filmes de PANI/PVS pela técnica de automontagem Lbl, medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-VIS foram realizadas em substratos flexíveis de poliestireno (PS) contendo filmes com diversas bicamadas. Tal análise foi baseada na dependência da intensidade de absorção do filme com a sua espessura num dado comprimento de onda (Lei de Beer [105]).

A Fig. 4.1.a mostra o gráfico com as curvas de absorção vs. comprimento de onda obtido com filmes de PANI/PVS com número de bicamadas (n) variando de 0 a 40. Observa-se nessa figura que a intensidade de absorção aumenta com o número de bicamadas em todo o espectro. Esses espectros são típicos da PANI em seu estado condutor [66]. Nessa figura também se observa que a variação na intensidade de

absorção é maior em torno de 900 nm. A partir daí foi traçado um gráfico de absorção em 900 nm vs. número de bicamadas, como mostrado na Fig. 4.1.b.

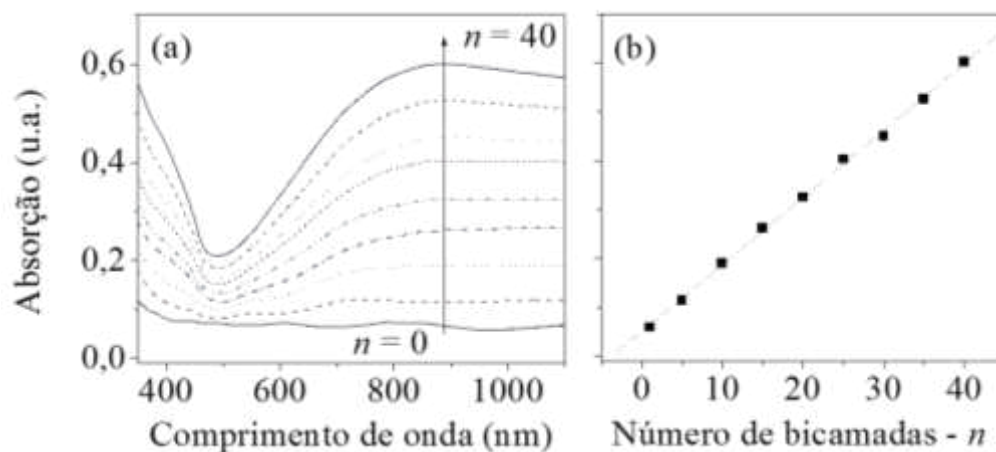


FIGURA 4.1: (a) Curvas de absorção na região do UV-VIS de substratos flexíveis de poliestireno (PS) contendo filmes de PANI/PVS com n bicamadas e (b) absorção em 900 nm em função do número de bicamadas n .

Observa-se nessa figura o aumento linear no máximo de absorção em função do número de bicamadas, indicando que a mesma quantidade de material foi adsorvida em cada passo da deposição. Resultado similar foi obtido para filmes de PANI/PVS sobre substratos de vidro [106]. Finalmente, foi estimada a espessura de uma bicamada em cerca de (4 ± 1) nm com o auxílio do perfilômetro descrito na sessão 3.6.

4.1.2 – Curvas de corrente vs. tensão

A Fig. 4.2 apresenta as curvas de corrente vs. tensão (I-V) obtidas dos filmes de PANI/PVS na ausência de amônia. Observa-se nessa figura a dependência linear entre a corrente elétrica I que flui pelo sistema e a tensão V aplicada em todas as amostras, ou seja, os contatos metal/polímero comportam-se como neutros (ôhmicos [107]) na faixa de tensão aplicada de 0 V a 2 V. Esse comportamento linear de I vs. V permite ainda obter a resistência elétrica (R_0) dos filmes de acordo com a Lei de

Ohm. As medidas foram realizadas em dispositivos idênticos ao apresentado na Fig. 3.2.b.

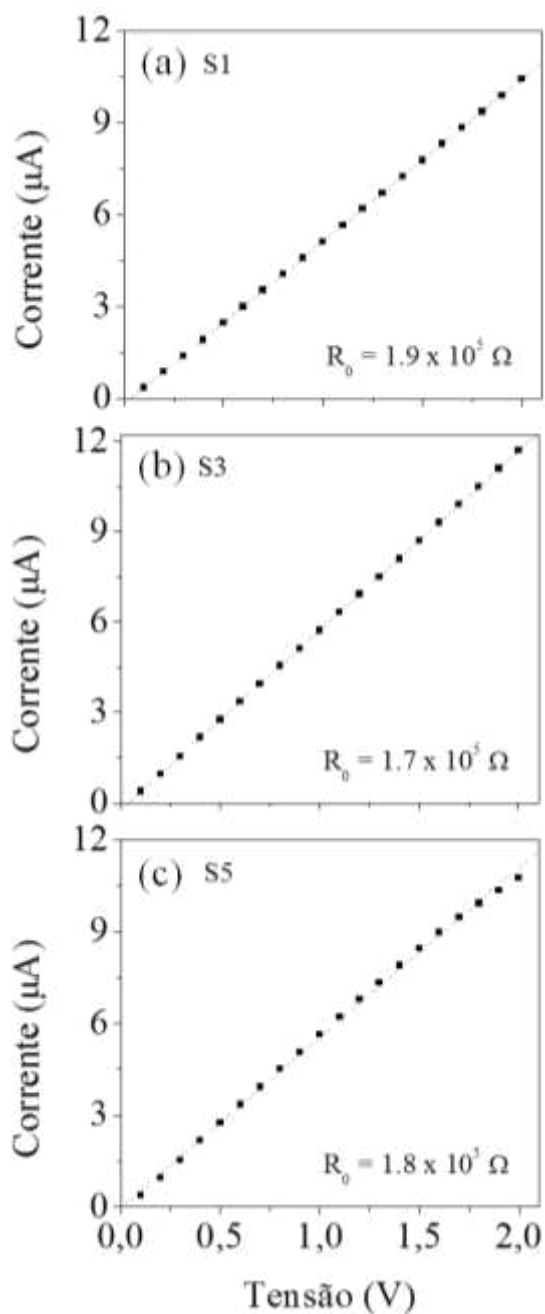


FIGURA 4.2: Curvas I vs. V, em escalar linear, obtidas de três amostras diferentes com filmes de PANI/PVS sobre substratos flexíveis de poliestireno.

4.1.3 – Descrição dos espectros de impedância complexa e de condutividade alternada em função da concentração de amônia e da temperatura

Nos gráficos a seguir são apresentadas e descritas as medidas de impedância complexa e de condutividade alternada obtidas com as amostras de PANI/PVS. As medidas de impedância foram realizadas nos sistemas em função das variações da concentração de amônia (0 a 30 ppm) e da temperatura (150 a 400 K). Os parâmetros utilizados nas medidas foram frequência variando entre 1 Hz e 1 MHz, tensão de oscilação de 1,5 V (ou módulo do campo elétrico $E = 2,5 \times 10^3$ V/m) e tensão de polarização nula. Para as medidas com níveis de amônia diferentes de zero, utilizou-se a caixa acrílica com monitoramento da concentração de amônia via sensor comercial descrito no Cap. 3. Já as medidas com mudança de temperatura foram realizadas com o sistema de criogenia também mencionado no capítulo anterior.

4.1.3.1. Descrição das medidas elétricas em função da concentração de amônia

As medidas de impedância complexa foram realizadas em cinco sensores diferentes submetidos simultaneamente às mesmas condições ambientais dentro da câmara de gás, para avaliar a reprodutibilidade dos dispositivos produzidos. Informa-se que todos os sensores responderam ao estímulo elétrico de forma similar, porém, mostramos os espectros de impedância de apenas um deles para não tornar repetitiva a apresentação dos dados ao longo desse trabalho. Na Fig. 4.2.a observa-se que a componente real da impedância complexa, $Z'(f)$, apresenta um patamar em uma ampla faixa de frequências até atingir certo valor de f , onde $Z'(f)$ começa a cair com a frequência. Esse patamar é maior para filmes submetidos a menores concentrações de amônia. Já a componente imaginária $Z''(f)$, Fig. 4.2.b, por sua vez, é próxima de zero para frequências menores que 200 Hz, passando a crescer com f acima dessa frequência, até atingir um valor máximo.

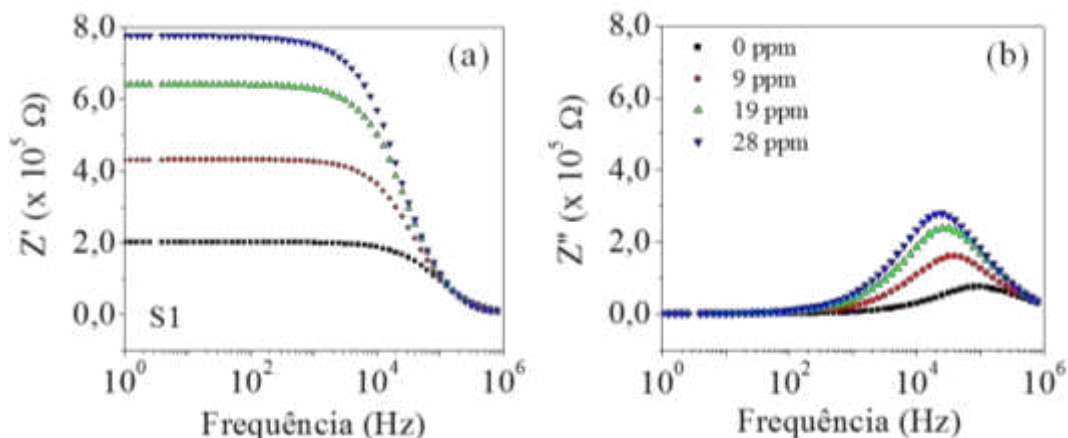


FIGURA 4.3: Gráficos das componentes real, $Z'(f)$, e imaginária, $Z''(f)$, de um dos sensores submetido a diferentes concentrações de amônia.

De acordo com a Fig. 4.3.a, a impedância dc, definida como $Z_{dc} = Z'(f \rightarrow 0)$, tem seu valor aproximadamente quadruplicado quando a concentração de amônia muda de 0 para 28 ppm, resultado que se repete para todos os sensores. A Fig. 4.3.b, mostra que a intensidade dos picos de $Z''(f)$ aumenta enquanto a frequência relacionada ao pico de $Z''(f)$ diminui com a concentração de amônia. Ainda a partir dos resultados apresentados na Fig. 4.3 foi possível obter os valores da frequência de corte f_0 dos sensores, definida como sendo a frequência onde $|Z'(f)| = |Z''(f)|$. Logo, Z_{dc} e f_0 são apresentadas na Fig. 4.4 em função da concentração de amônia ($[NH_3]$) em ppm.

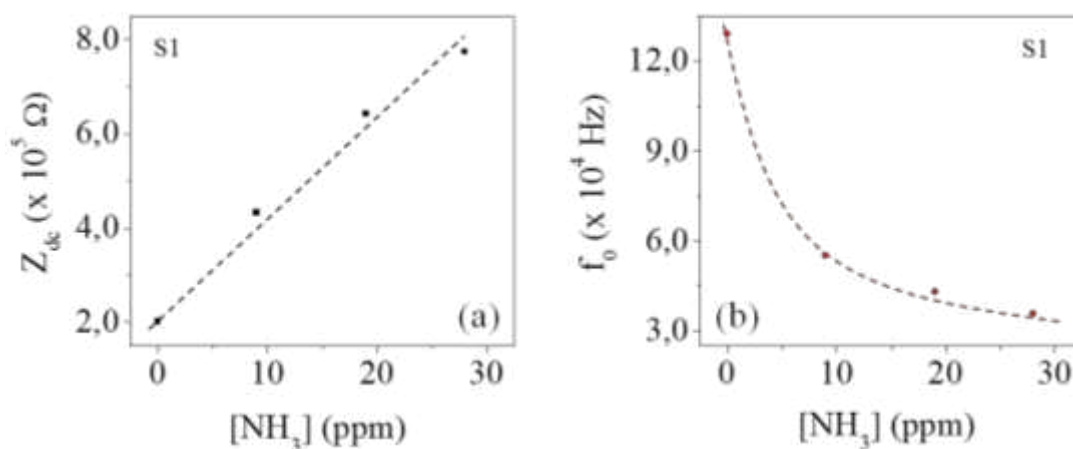


FIGURA 4.4: (a) Impedância dc, Z_{dc} , e (b) frequência de corte, f_0 , vs. $[NH_3]$, obtidos a partir da Fig. 4.3. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.

Observa-se que Z_{dc} , Figs. 4.4.a, aumenta linearmente com a $[NH_3]$. Por outro lado, f_0 , Figs. 4.4.b, diminui com a concentração de amônia, contudo, sem obedecer a mesma linearidade de Z_{dc} . O aumento de Z_{dc} com $[NH_3]$, associado à diminuição de f_0 , é típico de sistemas que apresentam variações de corrente elétrica de material condutivo para material isolante. A dependência de Z_{dc} com a concentração de amônia pode ainda ser evidenciada nos Diagramas de Argand, extraídos da Fig. 4.3 e mostrados na Fig. 4.5. As curvas de Z'' vs. Z' obtidas para todos os sensores apresentam apenas um semicírculo cujo valor aumenta com o aumento da $[NH_3]$. Gráficos dessa natureza podem ser usados para separar os efeitos de interface, que normalmente se manifestam em baixas frequências [108], dos efeitos de volume, que se manifestam em maiores frequências, de acordo com o número de semicírculos obtidos. Para o sistema em questão, pode-se concluir que os efeitos de interface são insignificantes em comparação aos efeitos de volume, uma vez que se observa apenas um semicírculo.

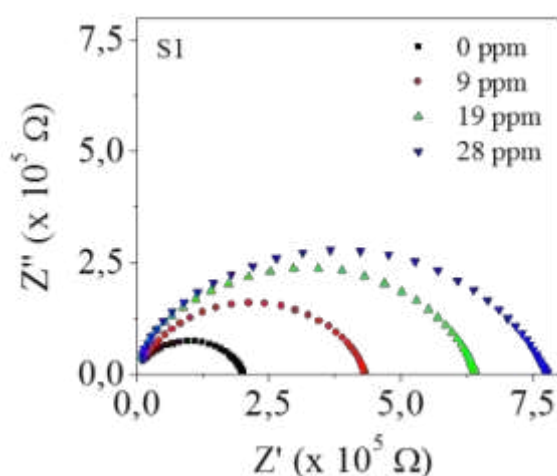


FIGURA 4.5: Gráfico de Z'' vs. Z' de um dos sensores de PANI/PVS submetido a diferentes concentrações de amônia.

Embora as curvas de $Z'(f)$ e $Z''(f)$ vs. f e $Z'(f)$ vs. $Z''(f)$ forneçam informações importantes a respeito de parâmetros como a impedância dc, a frequência de corte do sistema e a separação dos efeitos de interface dos de volume, outras características elétricas dos filmes, como os mecanismos de transporte de cargas e a constante dielétrica, só podem ser exploradas a partir de curvas de

condutividade alternada, $\sigma^*(f) = \sigma'(f) + i\sigma''(f)$, obtidas de acordo com as expressões apresentadas na Tabela 2.I (Cap. 2). Como o filme de PANI/PVS possui 25 bicamadas de espessura, i.e., algo em torno de 100 nanômetros, e os eletrodos foram confeccionados sobre o filme já depositado, o quociente $L/A = L/d \cdot h$ foi calculado considerando que a espessura do filme (h) é igual à espessura de uma bicamada multiplicada por 25, (25 x 4) nm, além de 10 mm de comprimento (L) e 600 μm de espaçamento entre eletrodos (d), parâmetros extraídos da geometria do par de eletrodo.

A seguir são apresentadas as medidas de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ à temperatura ambiente do sensor de PANI/PVS submetido a diferentes concentrações de amônia, obtidas dos resultados de $Z'(f)$ e $Z''(f)$ apresentados na Fig. 4.3.

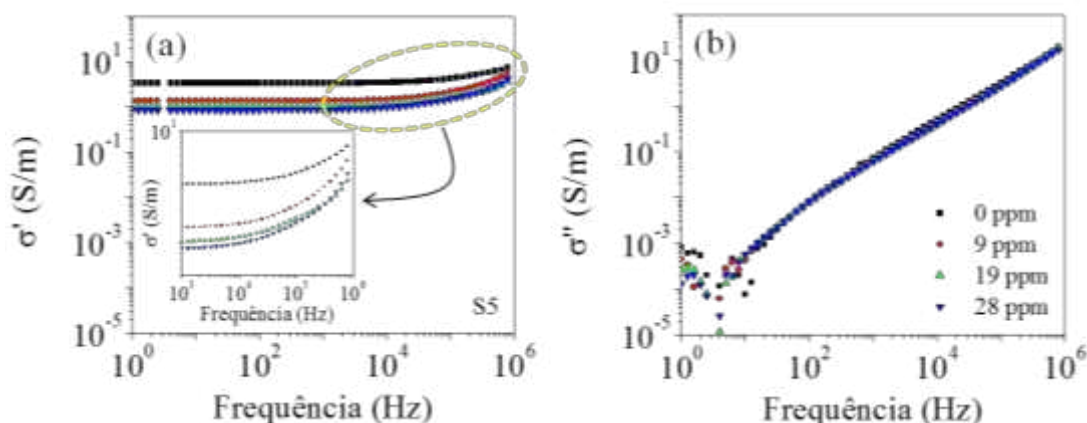


FIGURA 4.6: Gráficos experimentais das componentes real, $\sigma'(f)$, (a), (b) e (c) e imaginária, $\sigma''(f)$, (d), (e) e (f) da condutividade alternada dos sensores submetidos a diferentes concentrações de amônia.

De acordo com a Fig. 4.6.a, $\sigma'(f)$ apresenta comportamento típico de sistemas sólidos desordenados: um patamar em uma ampla faixa de frequência, passando a obedecer a uma lei de potência do tipo $\sigma'(f) \propto f^s$ ($0 \leq s \leq 1$) a partir de uma dada frequência, f_c . A dependência da componente real da condutividade para maiores valores de frequência está em destaque na inserção da Fig. 4.6.a. Já $\sigma''(f)$, segue uma dependência linear em um gráfico $\log(\sigma''(f))$ vs. $\log(f)$. A dispersão de alguns pontos em baixas frequências pode estar associada à limitação eletrônica do equipamento, o que gera reduzida sensibilidade para os pequenos valores da

componente imaginária da condutividade. A partir das curvas apresentadas na Fig. 4.6 também foi possível obter os valores de σ_{dc} e de f_c dos sensores em função da concentração da amônia, mostrado na Fig. 4.7. Observa-se que tanto σ_{dc} , definido como $\sigma'(f \rightarrow 0)$, Fig. 4.7.a, quanto f_c , Fig. 4.7.b, diminuem com o aumento da concentração de amônia.

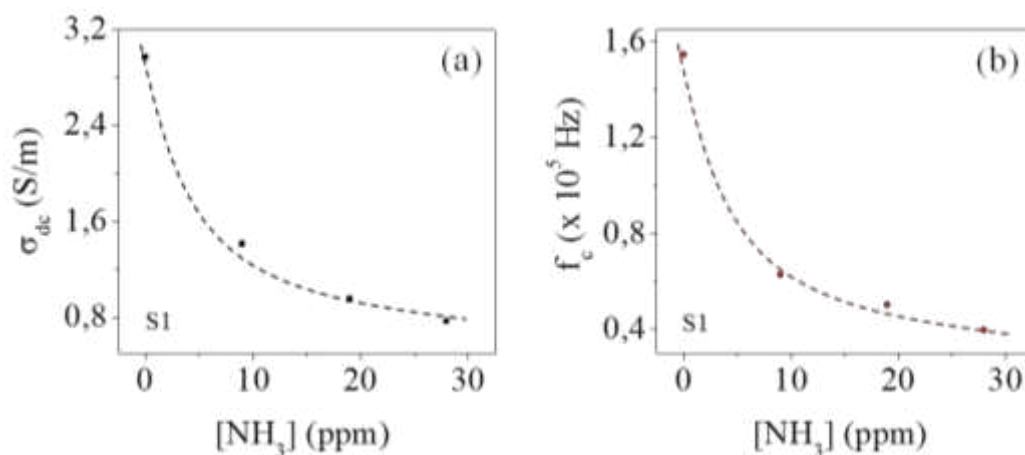


FIGURA 4.7: (a) Condutividade dc, σ_{dc} , e (b) frequência crítica, f_c , vs. $[NH_3]$, obtidas a partir das curvas experimentais da condutividade alternada. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.

4.1.3.2. Descrição das medidas elétricas em função da temperatura

Além das medidas experimentais de $Z'(f)$ e $Z''(f)$ realizadas à temperatura ambiente e variando-se a concentração de amônia, também foram feitas medidas com o sistema na ausência de amônia, mas variando-se a temperatura de 150 K a 400 K. Foram mantidos os mesmos parâmetros de operação descritos anteriormente, ou seja, frequência variando de 1 Hz a 1 MHz, tensão de oscilação de 1,5 V (ou módulo do campo elétrico $E = 2,5 \times 10^3$ V/m) e tensão de polarização nula. Porém, o sistema criogênico utilizado para essas medidas mantém o ambiente da amostra sob vácuo ($\sim 10^{-1}$ Pa). A Fig. 4.8 mostra os gráficos experimentais de $Z'(f)$ e $Z''(f)$, em escala mono-log, obtidos com um dos sensores em quatro diferentes temperaturas.

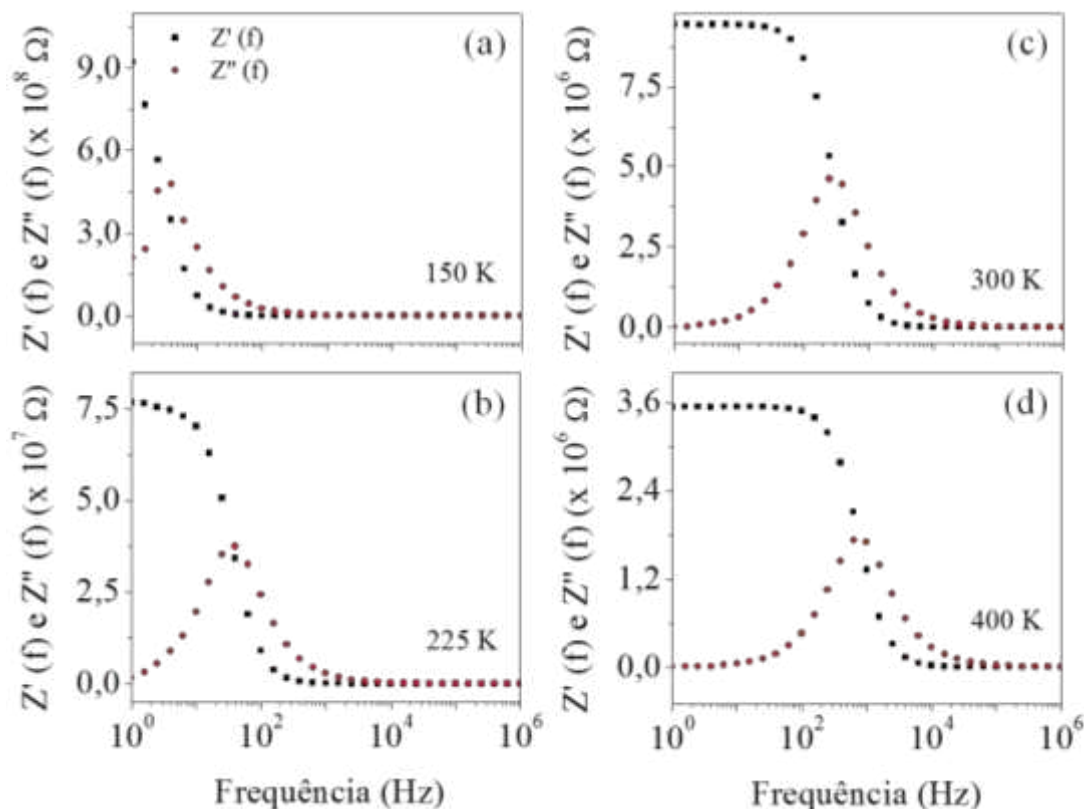


FIGURA 4.8: Gráficos experimentais das componentes real, $Z'(f)$, e imaginária, $Z''(f)$, em escala mono-log, da impedância complexa em temperaturas de (a) 150 K, (b) 225 K, (c) 300 K e (d) 400 K.

Observa-se na Fig. 4.8 que o aumento da temperatura provoca diminuição no valor de Z_{dc} , bem como deslocamento de f_0 para maiores valores de frequência. Destaca-se que não foram obtidas curvas de impedância quando o sistema estava submetido a temperaturas menores que 150 K por limitações experimentais, como mostrado na Fig. 4.8.a, que já apresenta dispersão em alguns pontos em baixas frequências. Abaixo de 150 K, o sistema possui impedância superior a $10^9 \Omega$, valor limite medido pelo equipamento Solartron. Observa-se também a partir da Fig. 4.8.c que o valor de Z_{dc} para a amostra em 300 K, sob vácuo, é cerca de duas ordens de grandeza superior ao valor encontrado para a mesma amostra em ambiente não evacuado e na ausência de amônia (Fig. 4.3.a), enquanto f_0 é cerca de duas ordens de grandeza inferior. Esse resultado está de acordo com os apresentados na literatura sobre o comportamento da dependência da variação da resistividade elétrica da polianilina com a umidade [109] e também com a pressão [110]. Espectros de impedância complexa em outras temperaturas são mostrados na Fig. 4.9. Como Z_{dc}

diminui cerca de 3 (três) ordens de grandeza quando a temperatura muda de 150 K para 400 K, foi necessário apresentar as curvas em escala log-log para melhor visualização dos resultados.

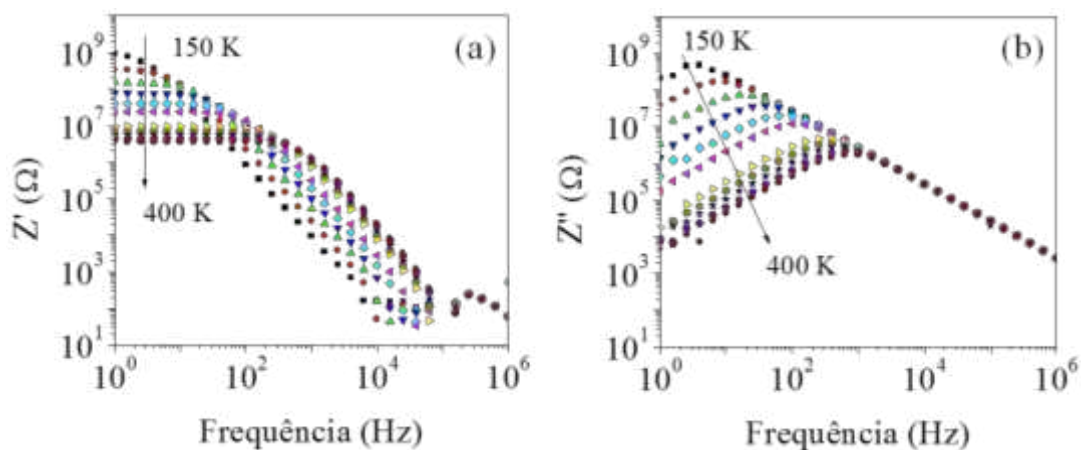


FIGURA 4.9: Gráficos experimentais das componentes (a) real, $Z'(f)$, e (b) imaginária, $Z''(f)$, em escala log-log, da impedância complexa do sensor 1 (um) em temperaturas variando de 150 K a 400 K.

Ainda a partir das medidas experimentais de impedância complexa apresentadas na Fig. 4.8 foi possível obter os valores de Z_{dc} e da frequência de corte f_0 do sistema em função da temperatura. As duas grandezas extraídas são apresentadas na Fig. 4.10.

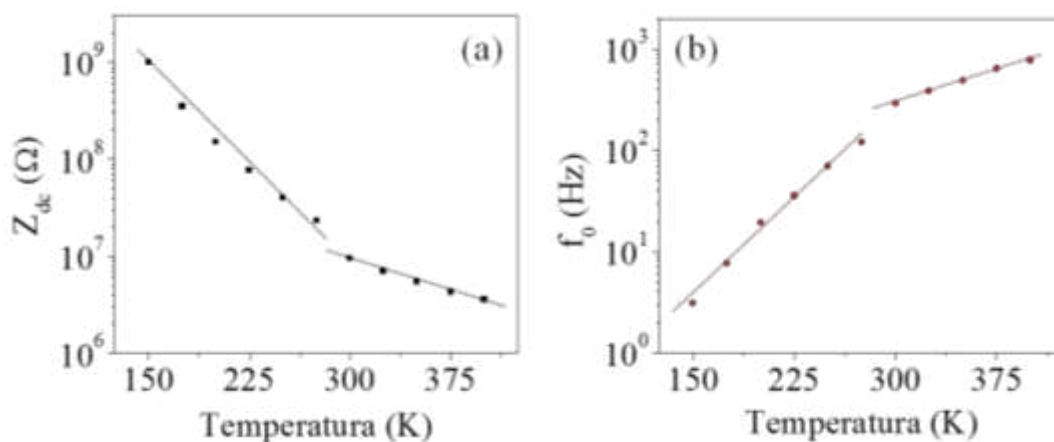


FIGURA 4.10: (a) Impedância dc, Z_{dc} , e (b) frequência de corte, f_0 , vs. temperatura, obtidas a partir das curvas experimentais da impedância complexa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.

Finalmente, a Fig. 4.11 mostra o Diagrama de Argand das medidas experimentais apresentadas na Fig. 4.8. Novamente observa-se apenas um semicírculo, correspondente aos efeitos de volume sobre a resposta elétrica do sistema, cujo diâmetro diminui com o aumento da temperatura.

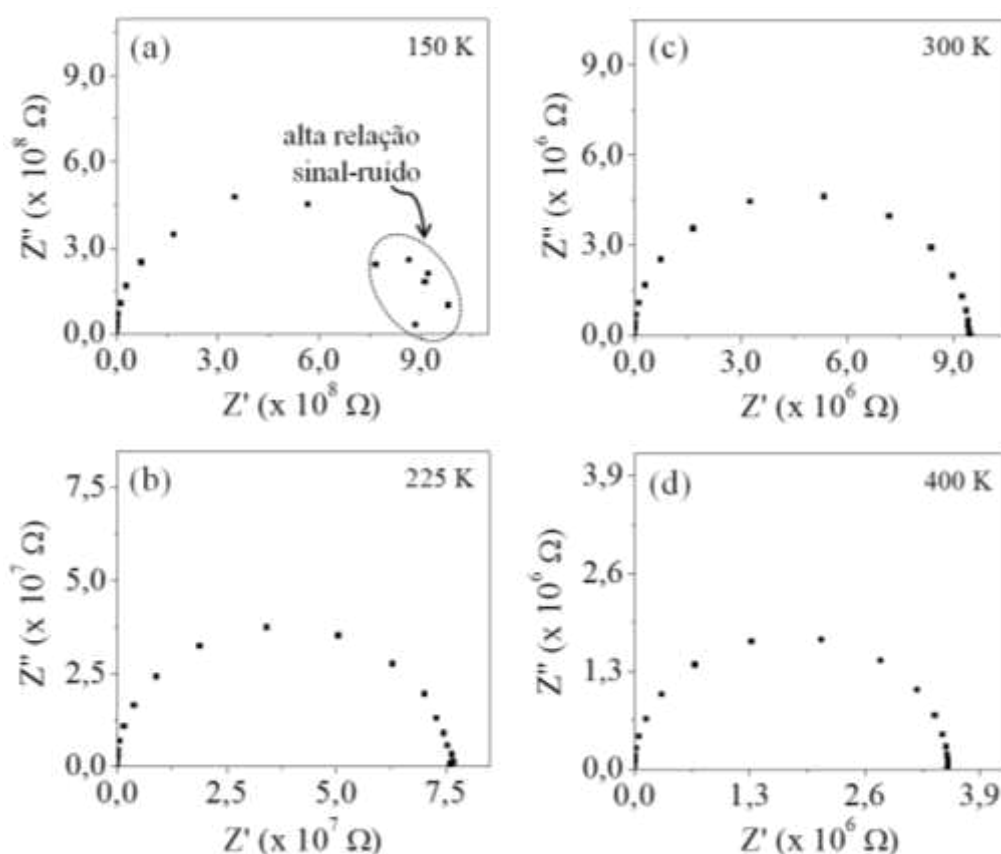


FIGURA 4.11: Gráficos de $Z'(f)$ vs. $Z''(f)$ do sensor 1 (um) de PANI/PVS em temperaturas de (a) 150 K, (b) 225 K, (c) 300 K e (d) 400 K.

Ainda com o objetivo de estudar os mecanismos de transporte de carga e o papel da temperatura nos sensores de PANI/PVS, a Fig. 4.12 mostra o comportamento de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ vs. f obtidos com um dos sensores variando a temperatura de 150 K a 400 K. Os resultados apresentados nessa figura foram obtidos das curvas apresentadas na Fig. 4.9.

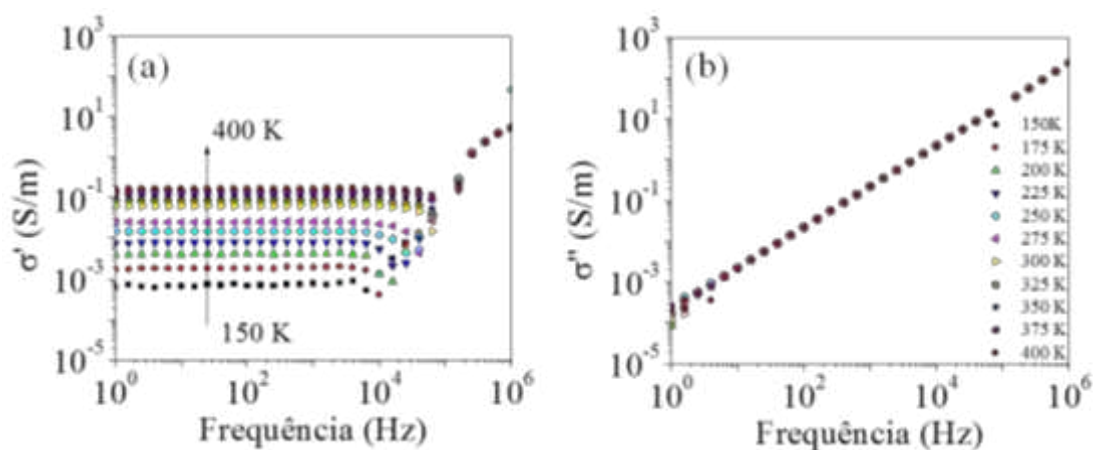


FIGURA 4.12: Gráficos experimentais das componentes real, $\sigma'(f)$, e imaginária, $\sigma''(f)$, da condutividade alternada do sensor 1 para diferentes temperaturas.

A Fig. 4.12.a mostra que $\sigma'(f)$ apresenta, diferentemente do observado para as medidas com diferentes concentrações de amônia e à temperatura ambiente (Fig. 4.6) comportamento típico de sistemas sólidos desordenados apenas em baixas frequências. Porém, à medida que a frequência aumenta, os pontos obtidos apresentam um forte ruído, se intensificando com a diminuição da temperatura, não permitindo a análise da dependência de $\sigma'(f)$ com a frequência f em maiores frequências. A Fig. 4.12.b mostra que $\sigma''(f)$ segue uma dependência linear em um gráfico $\log(\sigma''(f))$ vs. $\log(f)$, indiferente do valor da temperatura. Esse resultado está de acordo com outros já mencionados na literatura [21] no qual a componente imaginária da condutividade alternada de filmes de polianilina não sofre variações com f nem por dopagem nem por variação de temperatura [21]. Esse comportamento da componente imaginária deve estar associado à não dependência da permissividade dielétrica do material com a temperatura. Nessa figura, observa-se ainda que o aumento da temperatura vem acompanhado do aumento na condutividade dc, resultado esperado para sistemas semicondutores.

4.2 – Sistema polianilina/pentóxido de vanádio – PANI/V₂O₅

Nessa seção, são apresentadas medidas de impedância e admitância complexas em função da concentração de amônia e da variação de temperatura dos sistemas de

polianilina e pentóxido de vanádio. As medidas foram realizadas sob as mesmas condições de operação dos sistemas de PANI/PVS: frequência variando entre 1 Hz a 1 MHz, tensão de oscilação de 1,5 V e tensão de polarização nula. O filme de PANI/V₂O₅ possui espessura aproximada de alguns micrômetros, e os eletrodos foram confeccionados sobre o filme já depositado. Por esse motivo, a obtenção do volume do filme submetido à diferença de potencial aplicada se torna difícil, o que nos fez apresentar medidas de admitância e não de condutividade alternada. Vale destacar que a admitância complexa difere apenas da condutividade por fatores geométricos, o que não impede o estudo dos mecanismos de condução baseados na quasi-universalidade $Y'(f) \propto f^s$.

4.2.1 – Descrição dos espectros de impedância e admitância complexa em função da concentração de amônia e da temperatura

4.2.1.1. Descrição das medidas elétricas em função da concentração de amônia

As medidas de impedância complexa foram realizadas em três sensores submetidos simultaneamente às mesmas condições ambientais dentro da câmara de gás. Da mesma forma que para os sensores de PANI/PVS, todos os sensores de PANI/V₂O₅ responderam ao estímulo elétrico de forma similar, e por isso são mostrados os espectros de impedância de apenas um deles. Na Fig. 4.13.a, observa-se que a componente real $Z'(f)$ da impedância complexa apresenta um patamar em uma ampla faixa de baixas frequências até atingir certo valor de f , onde $Z'(f)$ começa a cair com o aumento da frequência. Esses patamares são maiores para filmes submetidos a menores concentrações de amônia. Já a componente imaginária $Z''(f)$, por sua vez, cresce com f até atingir um valor máximo.

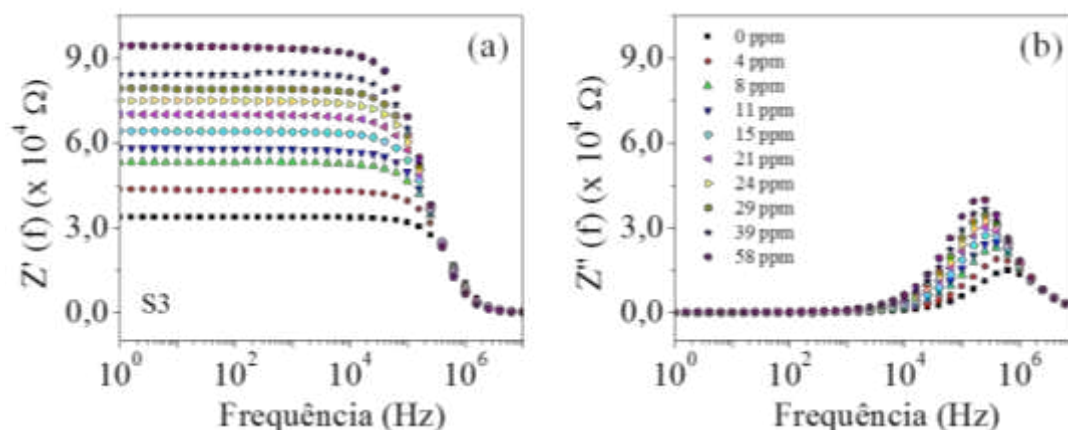


FIGURA 4.13: Gráficos experimentais das (a) componentes real, $Z'(f)$, e (b) imaginária, $Z''(f)$, de um dos sensores submetido a diferentes concentrações de amônia.

De acordo com a Fig. 4.13.a, Z_{dc} tem seu valor aproximadamente triplicado quando a concentração de amônia muda de 0 para próximo de 55 ppm, resultado que se repete para todos os sensores. A Fig. 4.13.b mostra que os valores do pico de $Z''(f)$ aumentam enquanto a frequência relacionada a esse pico diminui. Ainda a partir das medidas experimentais de impedância complexa apresentadas na Fig. 4.13 foi possível obter os valores da frequência de corte f_0 dos sensores. As duas grandezas extraídas são apresentadas na Fig. 4.14 em função da $[NH_3]$ em ppm.

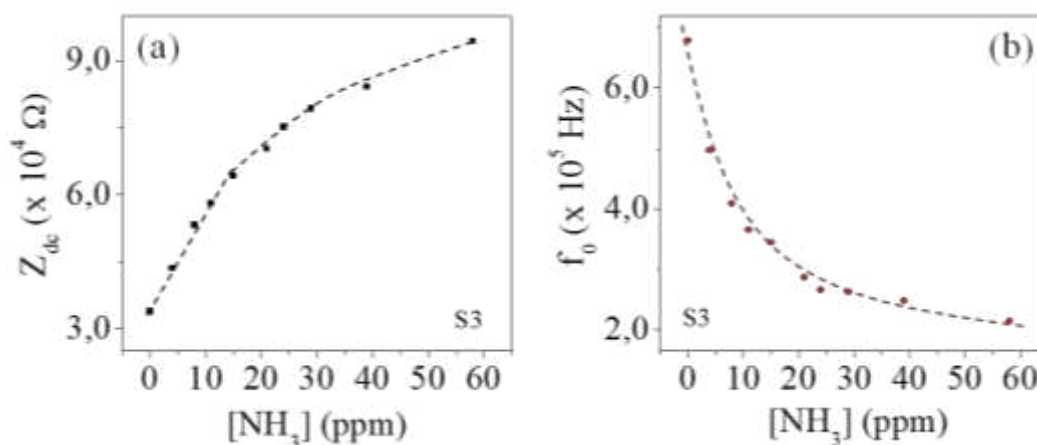


FIGURA 4.14: (a) Impedância dc, Z_{dc} , e (b) frequência de corte, f_0 , vs. concentração de amônia ($[NH_3]$) em ppm, obtidas a partir das curvas experimentais da impedância complexa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.

Observa-se que Z_{dc} , Fig. 4.14.a, aumenta de forma aproximadamente linear em função da $[NH_3]$ até cerca de 15 ppm, porém tende a uma saturação em concentrações próximas a 60 ppm. Por outro lado, f_0 , Fig. 4.14.b, diminui com o aumento da concentração de amônia, mas sem obedecer a linearidade. A dependência de Z_{dc} com a concentração de amônia é evidenciada nos Diagramas de Argand, extraídos da Fig. 4.13 e mostrados na Fig. 4.15. As curvas de Z'' vs. Z' obtidos para os três sensores apresentam apenas um semicírculo cujo valor aumenta com a $[NH_3]$. Portanto, da mesma forma que para os sistemas formados por PANI/PVS, o sistema de PANI/V₂O₅ também possui efeitos de interface insignificantes em comparação aos efeitos de volume na resposta elétrica obtida.

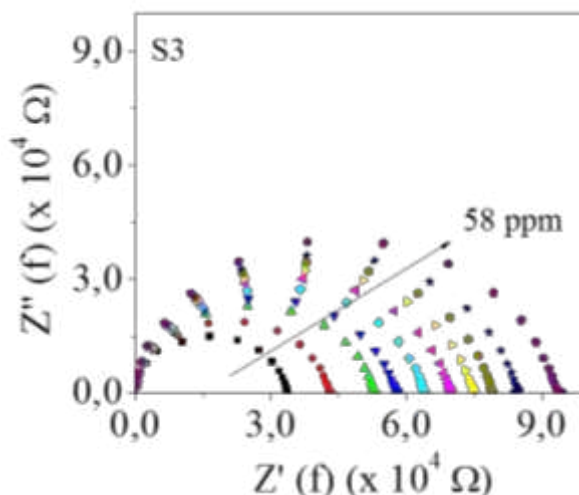


FIGURA 4.15: Gráficos de Z'' vs. Z' de três sensores de PANI/V₂O₅ submetidos a diferentes concentrações de amônia.

Com o objetivo de contribuir para o entendimento dos mecanismos de transporte de cargas do sistema PANI/V₂O₅ curvas de admitância complexa, $Y^*(f) = Y'(f) + iY''(f)$, foram obtidas de acordo com a expressão apresentada na Tabela 2.I (Cap. 2). O filme de PANI/V₂O₅ possui espessura aproximada de alguns micrômetros, e os eletrodos foram confeccionados sobre o filme já depositado. Por esse motivo, como dito no início deste item, a obtenção do volume do filme submetido à diferença de potencial aplicada se torna difícil. Dessa forma, a Fig. 4.16 apresenta medidas das componentes real e imaginária da admitância complexa dos

sensores de PANI/V₂O₅ submetidos a diferentes concentrações de amônia, à temperatura ambiente.

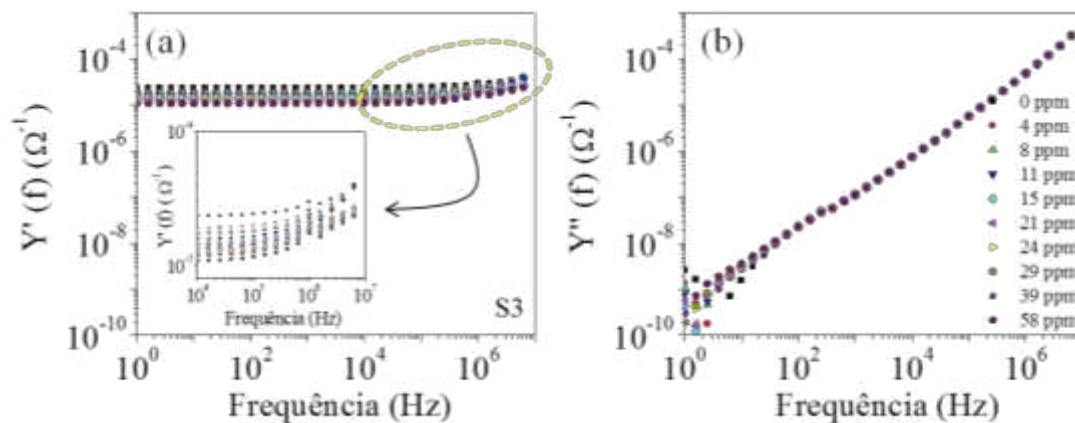


FIGURA 4.16: Gráficos experimentais das componentes (a) real, $Y'(f)$, e (b) imaginária, $Y''(f)$, da admitância complexa de um dos sensores submetido a diferentes concentrações de amônia.

De acordo com a Fig. 4.16.a, $Y'(f)$ apresenta comportamento típico de sistemas sólidos desordenados: um patamar em uma ampla faixa de frequência, passando a obedecer a uma lei de potência do tipo $Y'(f) \propto f^s$ ($0 \leq s \leq 1$) a partir de uma dada frequência, f_c , como destacado na inserção da figura. Já $Y''(f)$, segue uma dependência linear em um gráfico $\log(Y''(f))$ vs. $\log(f)$. A partir das curvas apresentadas na Fig. 4.16 também foi possível obter os valores de Y_{dc} e de f_c dos sensores em função da concentração da amônia, mostrado na Fig. 4.17. Observa-se que tanto Y_{dc} , Fig. 4.17.a, quanto f_c , Fig. 4.17.b, diminuem com o aumento da concentração de amônia.

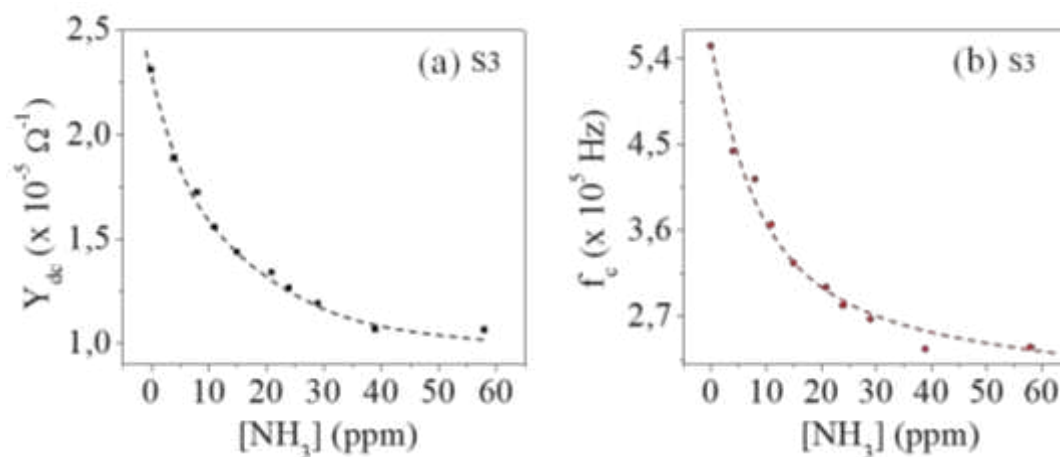


FIGURA 4.17: (a) Admitância dc, Y_{dc} , e (b) frequência crítica, f_c , vs. $[NH_3]$, obtidas a partir das curvas experimentais da admitância complexa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.

4.2.1.2. Descrição das medidas elétricas em função da variação de temperatura

Além das medidas experimentais de $Z'(f)$ e $Z''(f)$ realizadas à temperatura ambiente e variando-se a concentração de amônia, também foram feitas medidas com o sistema na ausência de amônia, mas variando-se a temperatura de 50 K a 300 K. A Fig. 4.18 mostra os gráficos experimentais de $Z'(f)$ e $Z''(f)$, em escala mono-log, obtidos com um dos sensores em diferentes temperaturas.

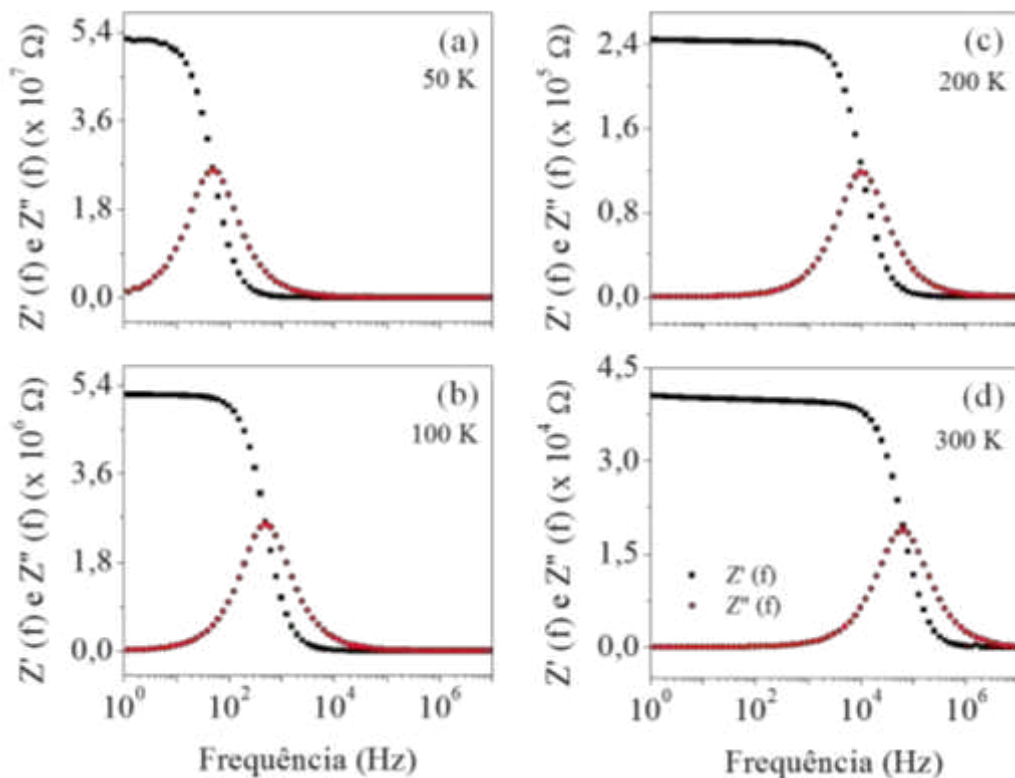


FIGURA 4.18: Gráficos experimentais das componentes real, $Z'(f)$, e imaginária, $Z''(f)$, em escala mono-log, da impedância complexa de um dos sensores de PANI/ V_2O_5 em temperaturas de (a) 50 K, (b) 100 K, (c) 200 K e (d) 300 K.

Observa-se na Fig. 4.18 que o aumento da temperatura provoca diminuição no valor de Z_{dc} , deslocamento de f_0 para maiores valores de frequência bem como aumento do patamar de $Z'(f)$. Espectros de impedância complexa em outras temperaturas são mostrados na Fig. 4.19. Como Z_{dc} diminui cerca de 3 (três) ordens de grandeza quando a temperatura muda de 50 K para 300 K, foi necessário apresentar as curvas em escala log-log para melhor visualização dos resultados.

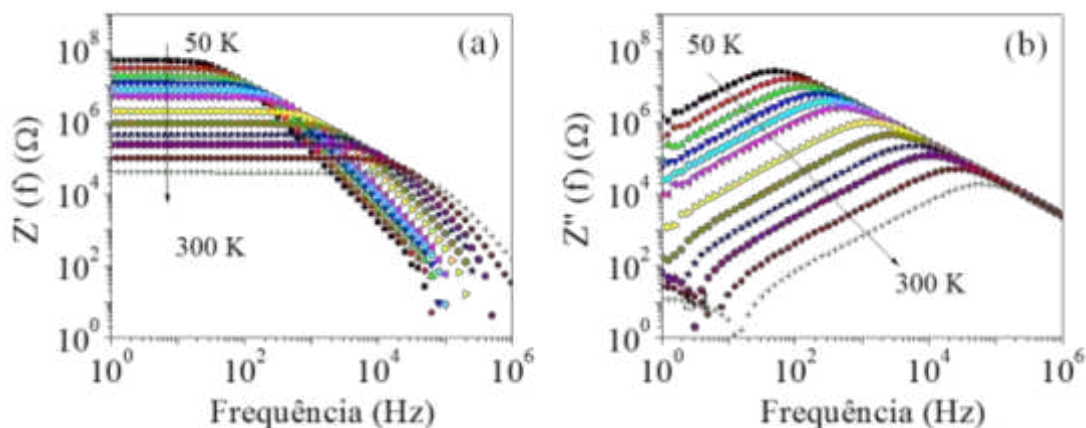


FIGURA 4.19: Gráficos experimentais das componentes (a) real, $Z'(f)$, e (b) imaginária, $Z''(f)$, em escala log-log, da impedância complexa de um dos sensores em temperaturas variando de 50 K a 300 K.

Ainda a partir das medidas experimentais de impedância complexa apresentadas na Fig. 4.19 foi possível obter os valores de Z_{dc} e da frequência de corte f_0 do sistema em função da temperatura. As duas grandezas extraídas são apresentadas na Fig. 4.20.

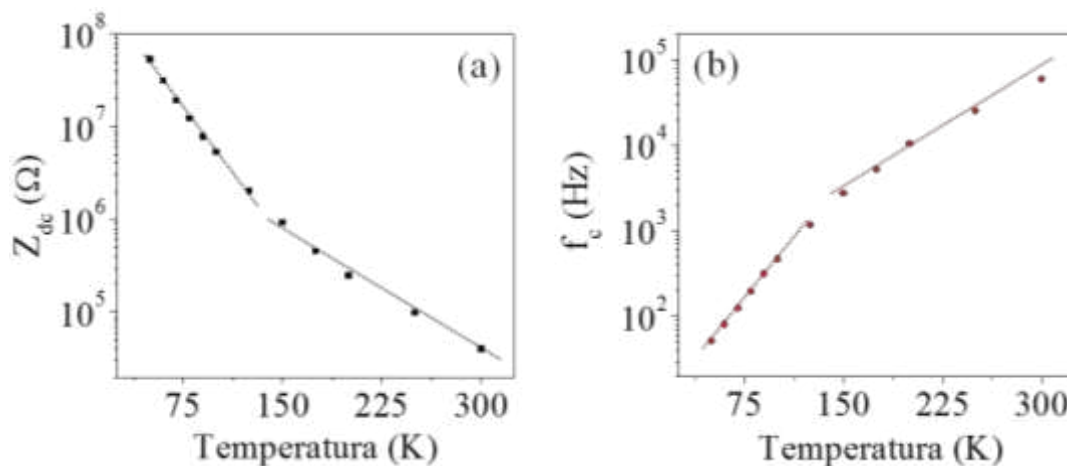


FIGURA 4.20: (a) Impedância dc, Z_{dc} , e (b) frequência de corte, f_0 , vs. temperatura, obtidas a partir das curvas experimentais da impedância complexa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.

Observa-se que a grandeza Z_{dc} , Fig. 4.20.a, diminui e f_0 , Fig. 4.20.b, aumenta com o aumento da temperatura, exibindo comportamento típico de materiais semicondutores. Além disso, com o auxílio da linha pontilhada para guiar os olhos,

percebe-se que existe linearidade na dependência das grandezas com a temperatura, porém, constituído de dois intervalos com inclinações diferentes. Por fim, a Fig. 4.21 mostra o Diagrama de Argand das medidas experimentais apresentadas na Fig. 4.19. Novamente observa-se apenas um semicírculo, correspondente aos efeitos de volume sobre a resposta elétrica do sistema, cujo diâmetro diminui com o aumento da temperatura.

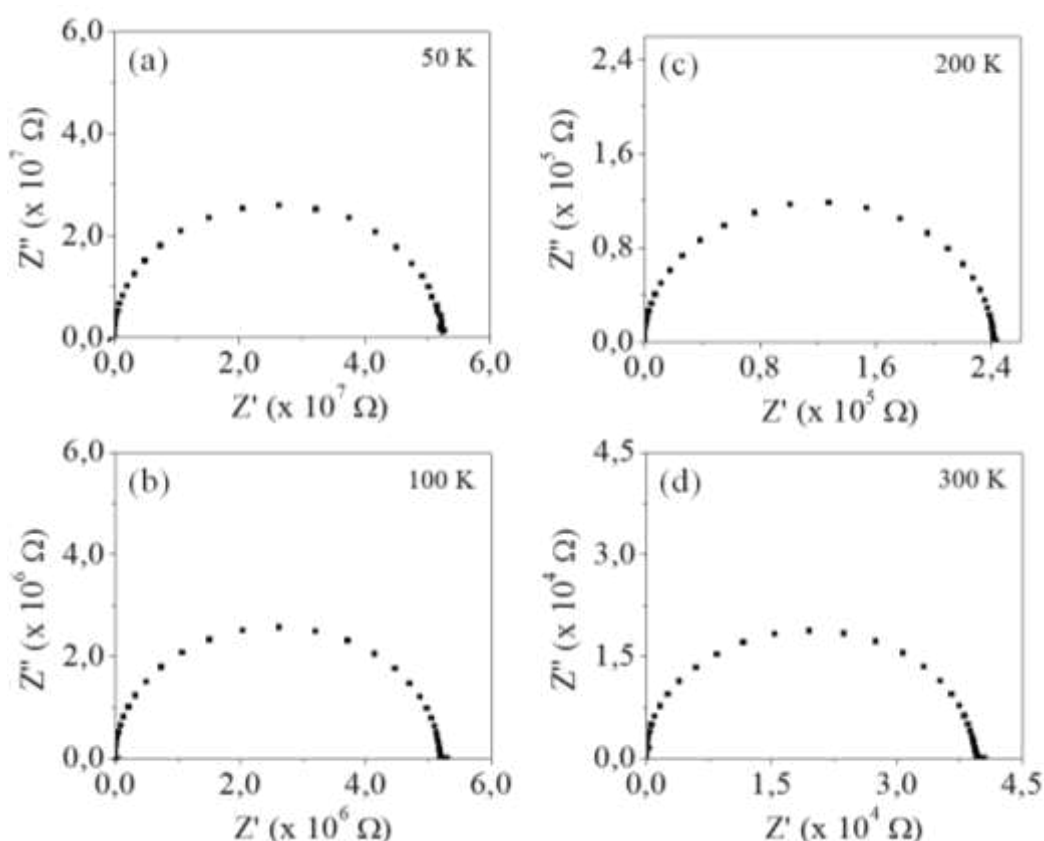


FIGURA 4.21: Gráficos de $Z'(f)$ vs. $Z''(f)$ de um dos sensores de PANI/V₂O₅ em temperaturas de (a) 50 K, (b) 100 K, (c) 200 K e (d) 300 K.

Ainda com o objetivo de estudar os mecanismos de transporte de carga e o papel da temperatura nos sensores de PANI/V₂O₅, a Fig. 4.22 mostra o comportamento de $Y'(f)$ e $Y''(f)$ vs. f obtidos com um dos sensores variando-se a temperatura do sistema.

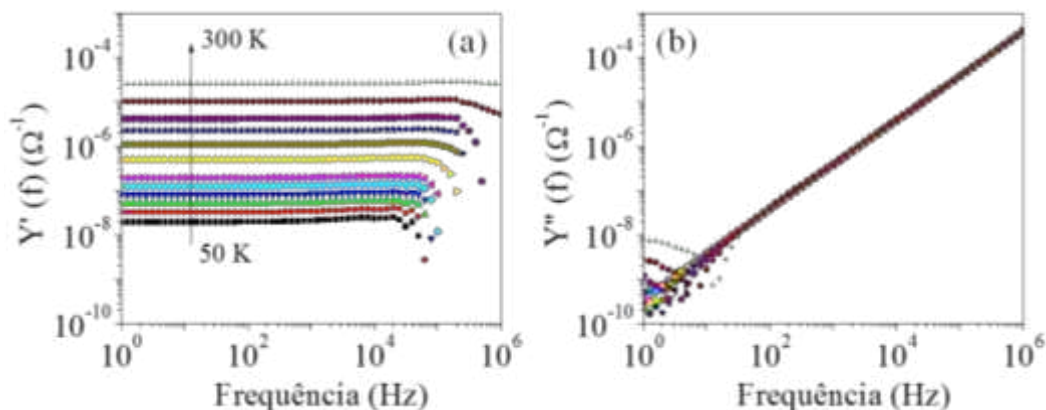


FIGURA 4.22: Gráficos experimentais das componentes real, $Y'(f)$, e imaginária, $Y''(f)$, da admitância complexa de um dos sensores diferentes temperaturas.

A Fig. 4.22.a mostra que $Y'(f)$ apresenta comportamento típico de sistemas sólidos desordenados apenas em baixas frequências. Porém, à medida que a frequência aumenta, os pontos obtidos apresentam um forte ruído, se intensificando com a diminuição da temperatura, não permitindo a análise da dependência de $Y'(f)$ com a frequência f em maiores frequências. A Fig. 4.22.b mostra que $Y''(f)$ segue uma dependência linear em um gráfico $\log(Y''(f))$ vs. $\log(f)$, indiferente do valor da temperatura. Nessa figura, observa-se ainda que o aumento da temperatura vem acompanhado do aumento na admitância dc e da frequência crítica do sistema.

Capítulo 5

IMPEDÂNCIA COMPLEXA E APLICAÇÃO EM SENSORES DE AMÔNIA

Nesse capítulo é apresentada a utilização dos sistemas fabricados como sensores de amônia, tendo a técnica de espectroscopia de impedância como nova abordagem para avaliação da operação e do desempenho dos dispositivos.

5.1 – Sistema polianilina/poli(vinil sulfato de sódio) – PANI/PVS

A Fig. 5.1 mostra as componentes $Z'(f)$ e $Z''(f)$ da impedância complexa em função da concentração de amônia $[NH_3]$.

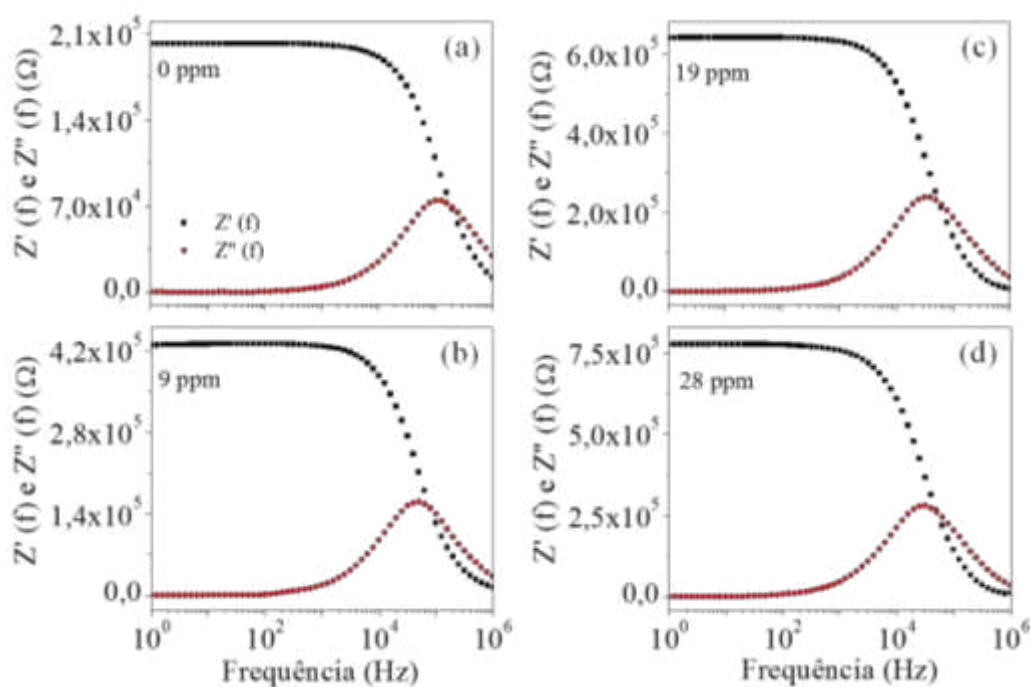


FIGURA 5.1: Componentes real e imaginária da impedância complexa de um sensor de PANI/PVS submetido a diferentes concentrações de amônia.

Esse comportamento é similar ao observado quando se tem um circuito de um resistor e um capacitor (RC) em paralelo [15]. De acordo com essa configuração de circuito, $Z'(f)$ tende a um patamar em baixas frequências e passa a cair a partir de frequências mais altas, cuja transição é definida pela frequência de corte, f_0 , enquanto $Z''(f)$ apresenta um pico quase coincidente com f_0 . A resistência R domina a impedância complexa $Z^*(f)$ para valores de frequência menores que 10^3 Hz enquanto o capacitor C domina para $f > 10^5$ Hz. Para valores intermediários de frequência, entre 10^3 Hz e 10^5 Hz, são observadas contribuições tanto de R quanto de C . Em função do efeito da amônia, observa-se um aumento no valor de $Z'(f)$ em baixas frequências, ou seja, um aumento no valor do patamar de $Z'(f)$. Além disso, f_0 é ligeiramente deslocado para menores valores de frequência, comportamento esperado quando ocorre a desdopagem do sistema PANI/PVS. O efeito da amônia sobre a resposta elétrica do sistema pode ser melhor observado no Diagrama de Argand, como mostra a Fig. 5.2.

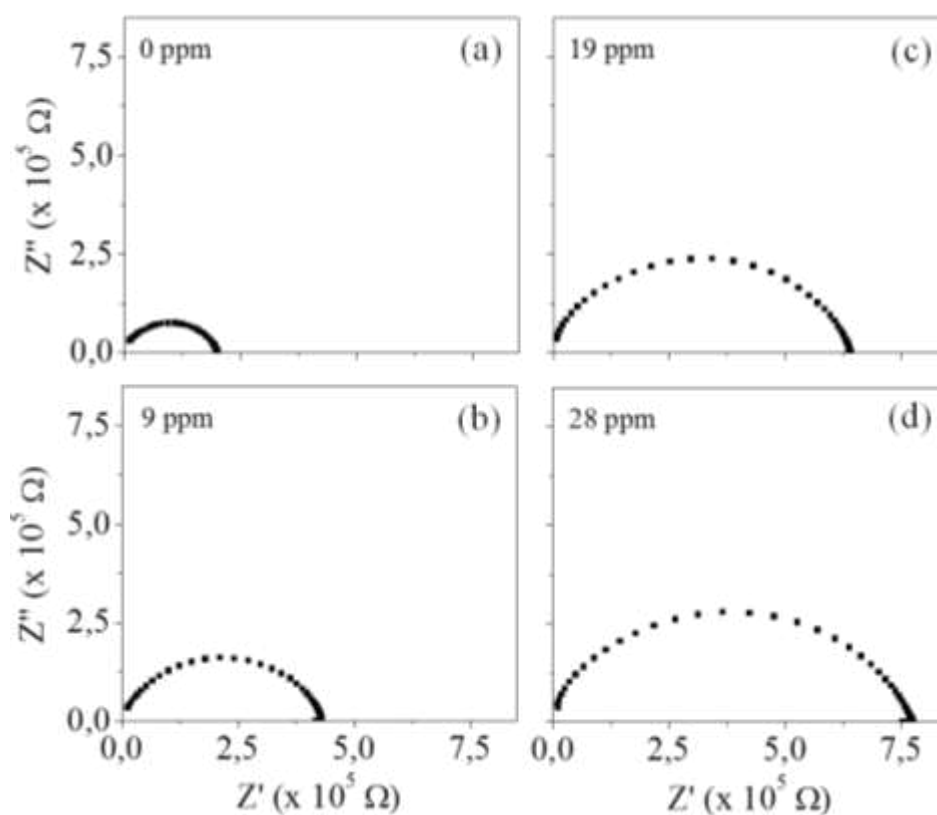


FIGURA 5.2: Diagrama de Argand do sensor de PANI/PVS em diferentes concentrações de amônia.

Esse diagrama tem a desvantagem de não indicar a resposta diretamente em função da frequência, mas pode, no entanto, relacionar o raio de um quase semicírculo formado com a concentração de amônia no ambiente. Em outras palavras, quanto maior a $[NH_3]$, maior o valor da componente real da impedância complexa em baixas frequências e conseqüentemente, maior o raio desse semicírculo. Assim, a observação da Fig. 5.2 permite a comparação direta dos raios dos semicírculos para diferentes concentrações de amônia uma vez que os eixos dos gráficos foram organizados com mesma escala. A Fig. 5.3 mostra a variação da porcentagem relativa de $Z'(f)$ do sistema PANI/PVS em função do tempo (na ausência de amônia) para avaliar o comportamento do dispositivo tanto em regime dc ($f \rightarrow 0$), quanto em frequências fixas variando entre 1 Hz e 100 kHz.

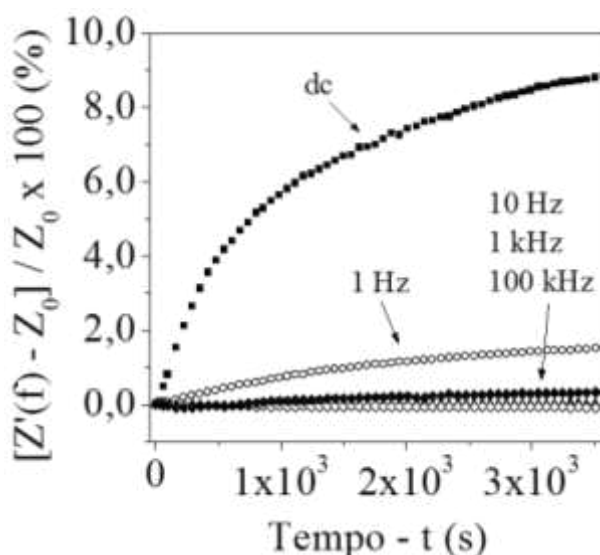


FIGURA 5.3: Porcentagem relativa de $Z'(f)$ do sistema PANI/PVS em função do tempo (na ausência de amônia) obtida em regime dc ($f \rightarrow 0$) e em frequências iguais a 1 Hz, 10 Hz, 10 kHz e 100 kHz.

Na Fig. 5.3, $Z_0 = Z_0(f)$ é o valor de $Z'(f)$ no tempo $t = 0$ s para o regime dc e para $f = 1, 10, 1000$ e 100000 Hz. Dentro dos limites de erro experimental, a influência do tempo de medida (~ 5 minutos) praticamente não apresenta efeito sobre $Z'(f)$ para $f \geq 10$ Hz, cuja variação é menor que 1%. Porém, t apresenta efeito significativo para $f < 10$ Hz, sobretudo para o regime dc, cujo valor de $Z'(f)$ aumenta cerca de 10% após aproximadamente 5 minutos de medida. Concluiu-se a partir dos

resultados mostrados nas Figs. 5.1 a 5.3, que as frequências adequadas para a operação de dispositivos estáveis em relação ao tempo encontram-se na faixa de 10-1000 Hz. De fato, o processo de condução do sensor de PANI/PVS é simplificado representado por R , o qual domina $Z^*(f)$ nessa faixa de frequência. Além disso, nessa mesma faixa ($f \ll f_0$), pode-se inferir, de acordo com a Fig. 5.1, que $Z^*(f) \approx Z'(f)$, pois $Z'(f) \gg Z''(f)$, e que também se torna independente do tempo quando duas ou mais medidas consecutivas são realizadas. Conseqüentemente, a menor variação de $Z'(f)$ em função do tempo é um indicativo positivo da maior estabilidade do sensor com a tensão aplicada.

De acordo com a Fig. 5.1, a amônia tem o efeito esperado de aumentar a resistividade elétrica dos filmes de PANI/PVS em baixas frequências. Entretanto, como proposto por G. Neshere e colaboradores [111], obteve-se evidências de que a interação interfacial entre Ag e PANI, isto é, a resistência de contato (efeitos de eletrodo) é maior do que a resistência do volume (efeitos resistivos) para frequências inferiores a 10 Hz. Essas observações demonstram que a frequência de operação desempenha um papel importante no processo de adequação do sensor de PANI, considerando apenas efeitos resistivos.

Com o propósito de identificar a reprodutibilidade e a linearidade da resposta do sensor, a frequência de operação foi fixada em 100 Hz e um conjunto de 5 sensores foram simultaneamente expostos à mesma concentração de amônia, que foi variada entre 0 e 28 ppm. Foi escolhida a frequência de 100 Hz para eliminar a interferência dos sinais da rede elétrica de corrente alternada que possui frequência de operação em 60 Hz. Porém, de acordo com nossas observações, poder-se-ia escolher qualquer frequência na faixa de 10 Hz e 1000 Hz como frequência de operação do sensor. As respostas de reprodutibilidade e linearidade do sensor são mostradas na Fig. 5.4.

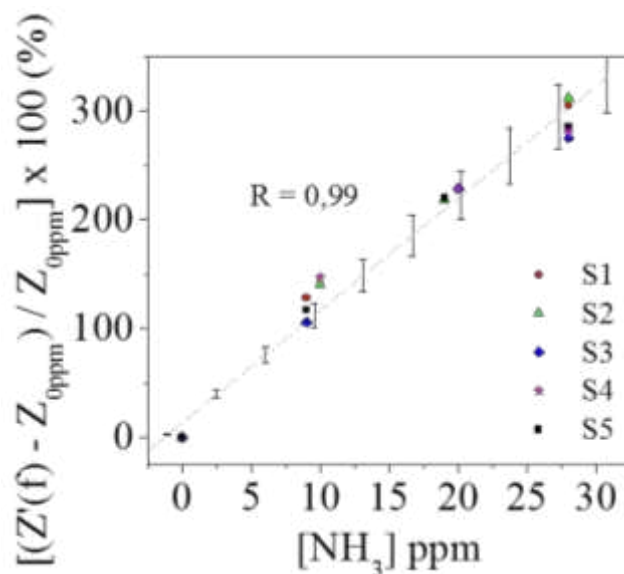


FIGURA 5.4: Porcentagem relativa de $Z'(f)$ em 100 Hz em função da concentração de amônia para o conjunto de 5 sensores S1, S2, S3, S4 e S5. A correlação linear foi de $R = 0,99$. A linha pontilhada representa a regressão linear com barras de erro de 10%.

A barra de erro inserida foi de 10% em relação à regressão linear obtida a partir dos dados dos cinco sensores. A reprodutibilidade, bem definida na faixa de operação de 0 a 28 ppm e o erro da resposta em função da concentração de amônia de $\sim 10\%$ são satisfatórios para a aplicação do sistema. Não menos importante, de acordo com os pontos mostrados na Fig. 5.4, a relação linear entre $Z'(f)$ e $[NH_3]$ é obtida, indicando que um modelo de regressão linear (linha pontilhada) pode ser apropriado para fornecer os valores da concentração de amônia, funcionando como sensor quantitativo do gás. Finalmente, o sensor de PANI/PVS pode ser desdopado e dopado de forma reversível por alternância de exposição ao gás e ao ar limpo, como mostrado na Fig. 5.5.

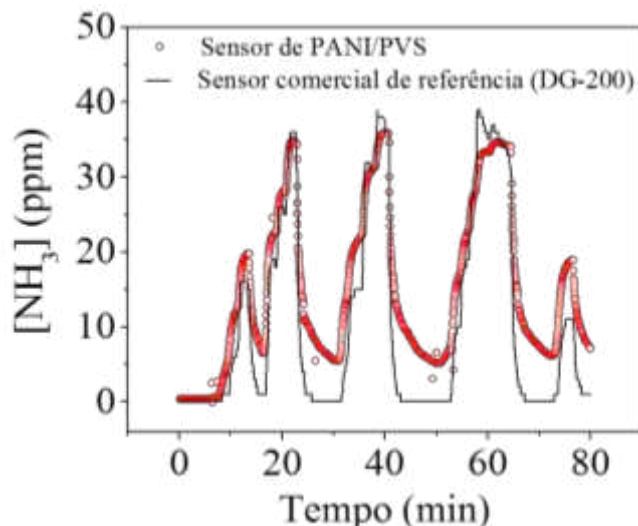


FIGURA 5.5: Resposta dinâmica do sensor de PANI/PVS (□) e do sensor de referência (DG-200) (-). A concentração de amônia foi variada entre 0 e 40 ppm.

O ciclo dinâmico de desdopagem-dopagem pode ser realizado várias vezes e a porcentagem relativa de $Z'(f)$ é então convertida em valores de concentração de amônia utilizando a regressão linear mostrada na Fig. 5.4. A Fig. 5.5 também mostra que o tempo de resposta (o período para modificação de $Z'(f)$ associado à concentração de amônia) do sensor de PANI/PVS é menor que o tempo de resposta do sensor de referência (DG-200) que tem funcionamento baseado na difusão eletroquímica do gás. Porém, apesar do tempo de resposta do sensor de PANI/PVS ser menor que o sensor de referência (~ 1 min) quando a concentração de amônia aumenta, o tempo de recuperação do sensor polimérico é muito maior.

Vale destacar que a recuperação do sensor foi realizada de forma espontânea, em ar atmosférico, sem inserção de qualquer outro gás inerte ou mudança na temperatura do sistema. Esse resultado sugere que a difusão da amônia e as taxas de remoção do gás dos filmes de PANI/PVS são diferentes. Isso significa que a impedância dos sensores diminui (processo de dopagem) ou aumenta (processo de desdopagem) gradualmente e finalmente atinge o equilíbrio em taxas diferentes. Essas observações são similares às que Hong e colaboradores [112] encontraram para dispositivos do tipo nariz eletrônico. Apesar do tempo elevado de recuperação do sensor de PANI/PVS, os nossos resultados sugerem que este dispositivo apresenta como características o fácil processamento, o baixo custo, a alta sensibilidade e estabilidades química e elétrica. Conseqüentemente, o dispositivo apresenta alguns

dos requisitos mínimos para uma aplicação bem sucedida como sensor de amônia em galpões de confinamento de animais.

5.2 – Sistema polianilina/pentóxido de vanádio – PANI/V₂O₅

Apesar de bastante conhecido e explorado como sistema para aplicação em baterias recarregáveis de lítio, poucos trabalhos na literatura estudam os mecanismos de transporte de carga via espectroscopia de impedância do sistema híbrido PANI/V₂O₅ e nenhum explora o potencial de aplicação como camada ativa em sensores de amônia. Nesse contexto, essa seção apresenta a avaliação da resposta de sensores de PANI/V₂O₅ submetidos a diferentes concentrações de amônia. Essa aplicação busca explorar a sinergia entre os dois materiais cujo potencial para aplicação como sensor de amônia já foi identificado na literatura, porém, com baixa sensibilidade em temperatura ambiente [46,47].

As Figs. 5.6.a e 5.6.b mostram as curvas de impedância complexa e os Diagramas de Argand, respectivamente, em função da concentração de amônia [NH₃]. Observa-se, da mesma forma que para os sistemas de PANI/PVS, comportamento similar ao observado quando se tem um circuito de um resistor e um capacitor (RC) em paralelo.

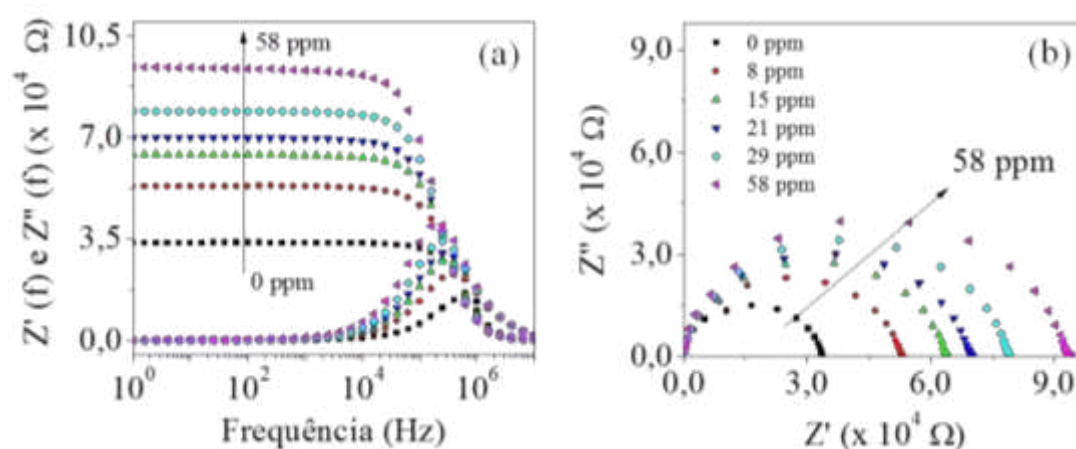


FIGURA 5.6: (a) Componentes real e imaginária da impedância complexa e (b) Diagramas de Argand de um dos sensores de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia.

Em função do efeito da amônia, observa-se um aumento no valor de $Z'(f)$ em baixas frequências, ou seja, um aumento no valor do patamar de $Z'(f)$. Além disso, f_0 é ligeiramente deslocado para menores valores de frequência, comportamento esperado quando ocorre a desdopagem de sistemas a base de PANI. A observação da Fig. 5.6.b permite a comparação direta dos raios dos semicírculos para diferentes concentrações de amônia. Com o propósito de identificar a reprodutibilidade e a linearidade da resposta do sensor, a frequência de operação também foi fixada em 100 Hz e um conjunto de três sensores foram simultaneamente expostos à mesma quantidade de amônia, cuja concentração foi variada entre 0 e aproximadamente 55 ppm. Assim como para os sensores de PANI/PVS, foi escolhida a frequência de 100 Hz para eliminar a interferência dos sinais da rede elétrica de corrente alternada que possui frequência de operação em 60 Hz. As respostas de reprodutibilidade e linearidade do sensor são mostradas na Fig. 5.7.

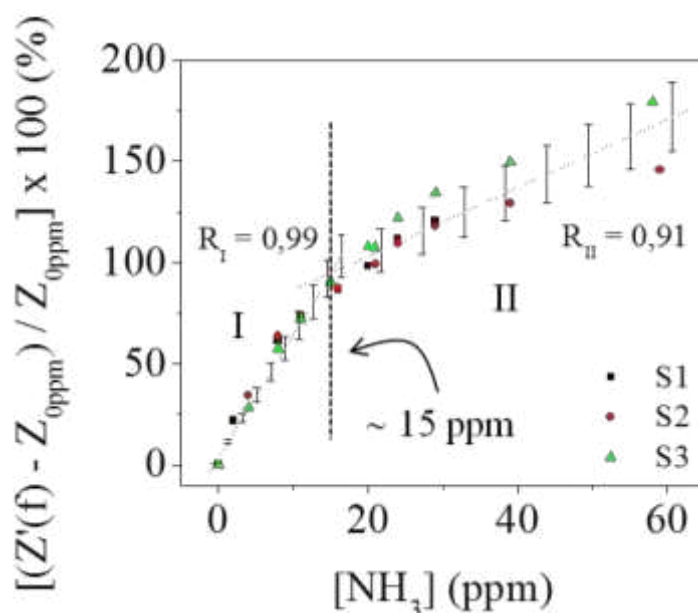


FIGURA 5.7: Porcentagem relativa de $Z'(f)$ em 100 Hz em função da concentração de amônia para o conjunto de três sensores S1, S2 e S3 de PANI/V₂O₅. A correlação linear para a região I foi de $R_I = 0,99$ e para a região II de $R_{II} = 0,91$. A linha pontilhada representa a regressão linear com barras de erro de 10%.

A barra de erro inserida foi de 10% em relação à regressão linear obtida a partir dos dados dos três sensores. A reprodutibilidade e linearidade é bem definida

na faixa de operação de 0 a 15 ppm, confirmada pelo valor da correlação linear, $R_I = 0,99$. Porém, para valores maiores que aproximadamente 15 ppm a regressão linear não é adequada para o ajuste dos dados, $R_{II} = 0,91$, que apresentam tendência a uma saturação em função da concentração de amônia. Essa característica abre perspectiva para utilização desse sistema como sensor qualitativo, cujo objetivo seja apenas indicar que a concentração de amônia aceitável foi atingida. Sugere-se que esse comportamento é devido à baixa concentração de PANI no sistema PANI/V₂O₅ [84] cuja sensibilidade é mais acentuada em relação ao material inorgânico V₂O₅. Esse resultado motivou a realização de um trabalho de Mestrado, em colaboração com a Profa. Dra. Elídia M. Guerra da Universidade Federal de São João Del-Rei, Campus Alto Paraopeba, que tem como objetivo variar a quantidade de PANI na síntese do sistema híbrido e avaliar se existe alteração na sensibilidade à amônia. Por último, o sensor de PANI/V₂O₅ pode ser desdopado e dopado de forma reversível por alternância de exposição ao gás e ao ar limpo, como mostrado na Fig. 5.8.

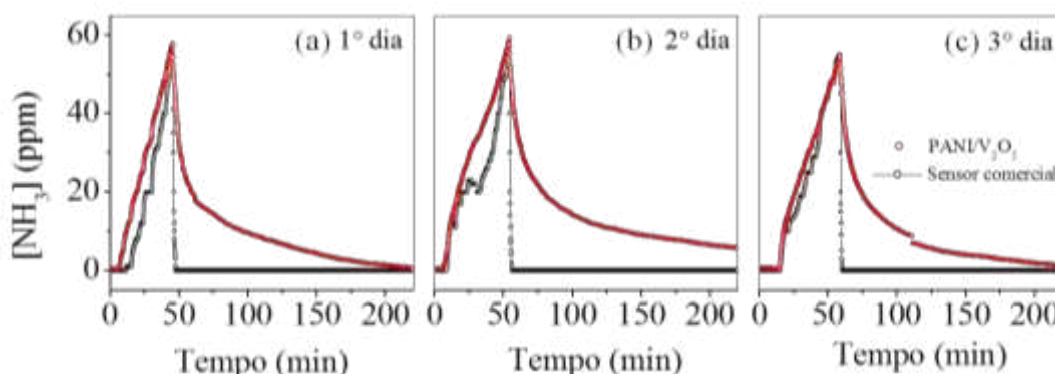


FIGURA 5.8: Resposta dinâmica do sensor de PANI/V₂O₅ (○) e do sensor comercial de referência (-○-). A concentração de amônia foi variada entre 0 e 60 ppm.

O ciclo dinâmico de desdopagem-dopagem pode ser realizado várias vezes e a porcentagem relativa de $Z'(f)$ é convertida em valores de concentração de amônia tendo como referência o sensor comercial. A Fig. 5.8 também mostra que o tempo de resposta do sensor de PANI/V₂O₅ é menor que o tempo de resposta do sensor de referência. Porém, apesar do tempo de resposta do sensor de PANI/V₂O₅ ser menor que o sensor de referência quando a concentração de amônia aumenta, o tempo de recuperação do sensor polimérico é muito maior. Da mesma forma que para o

sistema PANI/PVS, esse resultado sugere que a difusão da amônia e as taxas de remoção do gás dos filmes de PANI/V₂O₅ são diferentes.

Esses resultados são similares aos obtidos para os sensores de PANI/PVS (Figs. 5.4 e 5.5), nos quais se observam resposta elétrica variável e reversível em função da concentração de amônia por alternância de exposição dos sensores ao gás e ao ar limpo. Observa-se na Fig. 5.8 uma mudança de inclinação na relação linear entre Z_{dc} e $[NH_3]$ em aproximadamente 15 ppm, o que indica tendência de saturação da camada ativa à amônia.

Discussão parcial dos resultados

Nesse capítulo foi explorada a técnica de espectroscopia de impedância para a caracterização elétrica dos filmes utilizados como sensores de amônia à base de PANI. Comparando-se os resultados em regime dc e ac, observou-se um aumento da estabilidade elétrica dos sistemas para frequências de aplicação da tensão maiores que 10 Hz. Essa maior estabilidade deve aumentar a sensibilidade dos sensores quando expostos à amônia, uma vez que tornando os efeitos de eletrodo insignificantes, é detectada apenas a resposta elétrica da camada ativa do sensor. Esse resultado tem servido como subsídio para o desenvolvimento do protótipo eletrônico de um sensor de amônia de baixo custo e de fácil leitura com proposta de utilização em galpões de criação avícola e suína, associados a sensores de temperatura e umidade.

Os materiais utilizados como camada ativa dos sensores foram selecionados devido o conhecimento prévio da literatura de que possuíam sensibilidade elétrica quando expostos à amônia. Destaca-se que ambos os sistemas, PANI/PVS e PANI/V₂O₅, apresentaram tempo de resposta menor que o sensor comercial de referência quando a concentração de amônia aumentou, porém o tempo de recuperação do sensor polimérico é muito maior. Contudo, a reversibilidade total ocorreu após algumas horas de intervalo sem exposição ao gás.

A Fig. 5.9 destaca a variação da impedância em 100 Hz, para o intervalo de 0 a 30 ppm, do sensor de PANI/PVS, Fig. 5.9.a, e do sensor de PANI/V₂O₅, Fig. 5.9.b. Foi feita regressão linear nos intervalos de 0-10, 10-20, 20-30 e por último de 0-30

ppm a fim de comparar o ganho e a linearidade entre os dois sensores. Observa-se a partir dessa figura que o sensor de PANI/PVS responde de forma linear em todo o intervalo, podendo ser utilizado como sensor quantitativo. Por outro lado, o sensor de PANI/V₂O₅ apresenta mudança de inclinação entre 10 ppm e 15 ppm. Essa característica pode ser explorada como sensor de saturação ou qualitativo, cujo objetivo seja apenas indicar que a concentração de amônia aceitável foi atingida.

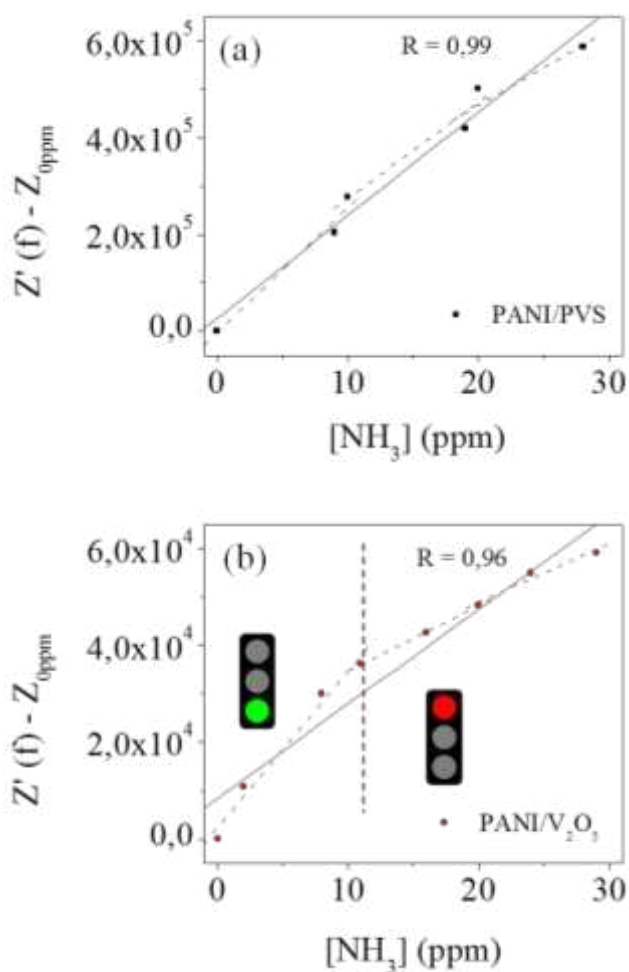


FIGURA 5.9: Variação da impedância em 100 Hz para as diferentes concentrações de amônia do sensor de (a) PANI/PVS e do sensor de (b) PANI/V₂O₅.

A Tabela 5.I apresenta valores extraídos das Figs. 5.4, 5.5, 5.7, 5.8 e 5.9 a fim de se obter uma comparação quantitativa dos sistemas utilizados como sensores de amônia. A sensibilidade foi avaliada calculando-se a variação de impedância em porcentagem por ppm para intervalos de 0-10, 10-20, 20-30 e 0-30 ppm. Observou-se

que o sensor de PANI/PVS possui maior sensibilidade em todos os intervalos avaliados. O tempo de resposta e de recuperação foram inferidos a partir das figuras de resposta dinâmica dos sensores. Para o tempo de resposta, o intervalo foi definido como o início de inserção de gás até atingir 10 ppm. Já para o tempo de recuperação, definiu-se a abertura do sistema, ou seja, o início de contato do sensor com o ambiente sem amônia até a redução de 10 ppm. Por fim, foi avaliado o ganho e a linearidade da resposta dos sensores para cada uma das faixas de concentração de amônia, como mostra a Fig. 5.9. Pode-se concluir a partir dessa tabela que o sensor de PANI/V₂O₅ se adequa melhor quando deseja-se apenas indicar que a concentração de amônia aceitável foi atingida, funcionando como sensor indicativo de saturação. Por outro lado, quando for necessária maior precisão da concentração de amônia no ambiente, o sensor de PANI/PVS se destaca. É ainda possível a combinação dos dois sensores, avaliando-se saturação, sensibilidade e diferença de ganho.

TABELA 5.I: Valores extraídos das Figs. 5.4, 5.5, 5.7, 5.8 e 5.9 a fim de se obter uma comparação quantitativa dos sistemas utilizados como sensores de amônia.

		0 - 10	10 - 20	20 - 30	0 - 30
sensibilidade (% / ppm)	PANI / PVS	12	11	10	11
	PANI / V ₂ O ₅	6	4	2	4
tempo de resposta (s)	PANI / PVS	22	-	-	-
	PANI / V ₂ O ₅	43	-	-	-
tempo de recuperação (s)	PANI / PVS	50	-	-	-
	PANI / V ₂ O ₅	70	-	-	-
ganho – ΔZ/ppm (coeficiente angular)	PANI / PVS	$(2,5 \pm 0,4) \times 10^4$	$(2,0 \pm 0,5) \times 10^4$	$(1,7 \pm 0,6) \times 10^4$	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^4$
	PANI / V ₂ O ₅	$(0,32 \pm 0,3) \times 10^4$	$(0,13 \pm 0,1) \times 10^4$	$(0,12 \pm 0,2) \times 10^4$	$(0,19 \pm 0,2) \times 10^4$

Capítulo 6

ANÁLISE TEÓRICA-EXPERIMENTAL DA IMPEDÂNCIA E ADMITÂNCIA COMPLEXAS E DA CONDUTIVIDADE ALTERNADA

Nesse capítulo é apresentada a análise teórica-experimental da impedância e admitância complexas e da condutividade alternada referentes aos sistemas PANI/PVS e PANI/V₂O₅. Para tanto, foram utilizados os modelos de condução previamente apresentados no Cap. 2. Aqui, objetiva-se ainda, além de estudar os mecanismos de condução dos sistemas preparados, utilizar de forma inédita o modelo RFEB generalizado (RFEB-G) desenvolvido recentemente em nosso grupo de pesquisa, tal como apresentado no Cap. 2 (item 2.6.3).

6.1 – Sistema polianilina/poli(vinil sulfato de sódio) – PANI/PVS

Nessa seção são apresentados e aplicados ao sistema PANI/PVS os modelos de condução fenomenológico Cole-Cole e microscópico RFEB utilizados para a compreensão dos mecanismos de transporte de carga em materiais sólidos desordenados.

6.1.1 – Modelo fenomenológico Cole-Cole baseado em circuitos resistor-capacitor (RC) em paralelo

De modo geral, o estudo do comportamento da impedância complexa e/ou da condutividade alternada por circuitos equivalentes é uma maneira simples e usual para descrever as características elétricas de um sistema desordenado ensanduichado

entre dois eletrodos metálicos em uma estrutura típica de capacitor de placas planas e paralelas [24,25], como mostra a Fig. 2.9 (Cap. 2) e previamente discutido no item 2.6.1 do Cap. 2. Capacitores e resistores associados de diversas maneiras têm sido usados como circuitos equivalentes na descrição do comportamento de condução e de armazenamento de cargas em polímeros conjugados. Os resistores são usualmente utilizados para representar a resistividade de um dado material ou a resistência da interface entre dois materiais à passagem da corrente elétrica. Capacitores, por sua vez, são usados para representar o acúmulo de cargas nessas interfaces ou as propriedades dielétricas de um meio, definindo tempos de relaxação característicos das estruturas estudadas [53]. Entretanto, muitos podem ser os circuitos equivalentes para representar a impedância complexa de um dado sistema e a simplicidade do circuito e a consistência dos elementos escolhidos com os processos físicos envolvidos devem sempre ser levados em consideração.

Porém, sistemas sólidos desordenados, como por exemplo os poliméricos, nem sempre podem ser representados por um circuito equivalente baseado unicamente em elementos de circuito discretos e lineares uma vez que esses circuitos não representariam a característica desordenada desses sistemas. Nesse caso, o comportamento elétrico do sistema com a frequência é descrito por uma distribuição de tempos de relaxação, que possui como forma mais geral, a Equação de Havrilliak-Negami, já apresentada anteriormente. Essa equação é dada por

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{[1 + (i\omega RC)^\alpha]^\beta} \quad (6.1)$$

onde $0 \leq \alpha \leq 1$ e $0 \leq \beta \leq 1$ são parâmetros que estão intrinsecamente ligados à desordem de cada material [53,94]. Na tentativa de encontrar qual a melhor distribuição de tempos de relaxação que representem as curvas de impedância dos sensores de PANI/PVS caracterizados nesse trabalho, foram feitos ajustes, aqui denominados de ajustes teórico-experimentais, com o auxílio da ferramenta matemática Mathcad, versão 14.0. Apesar da simplicidade na fabricação dos sensores e no baixo custo associado a eles, uma vez que foram utilizados eletrodos impressos de tinta prata para silk-screen, não foi observado nenhum efeito de eletrodo na faixa de frequência explorada nas medidas de impedância complexa e nos Diagramas de

Argand, mostrados nas Figs. 6.1 e 6.2, respectivamente. Dessa forma, a equação idealizada para os ajustes considerou apenas contribuições de volume, como apresentado na Eq. 6.2,

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^\alpha} \quad (6.2)$$

onde R , C e α são, respectivamente, a resistência, a capacitância e o parâmetro de desordem α do filme polimérico PANI/PVS. Destaca-se que a Eq. 6.2 representa a distribuição de tempos de relaxação associada ao modelo fenomenológico de Cole-Cole. Algumas características da resposta elétrica associada a esse modelo normalmente são evidenciadas, a saber: (i) o valor máximo da componente imaginária $Z''(f)$ possui valor menor que a metade de Z_{dc} e (ii) o valor máximo de $Z''(f)$ não coincide com o valor de $Z'(f)$ na frequência de corte f_0 , ou seja, o pico de $Z''(f)$ é deslocado para menores valores de frequência em relação a $Z'(f)$. Dessa forma, a escolha inicial pela equação de Cole-Cole, na qual o parâmetro α associado à desordem do material é diferente de zero, foi feita baseando-se na observação das características das curvas apresentadas na Fig. 6.1. Os resultados com os ajustes para um dos sensores de PANI/PVS estão mostrados na Fig. 6.1. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo fenomenológico Cole-Cole.

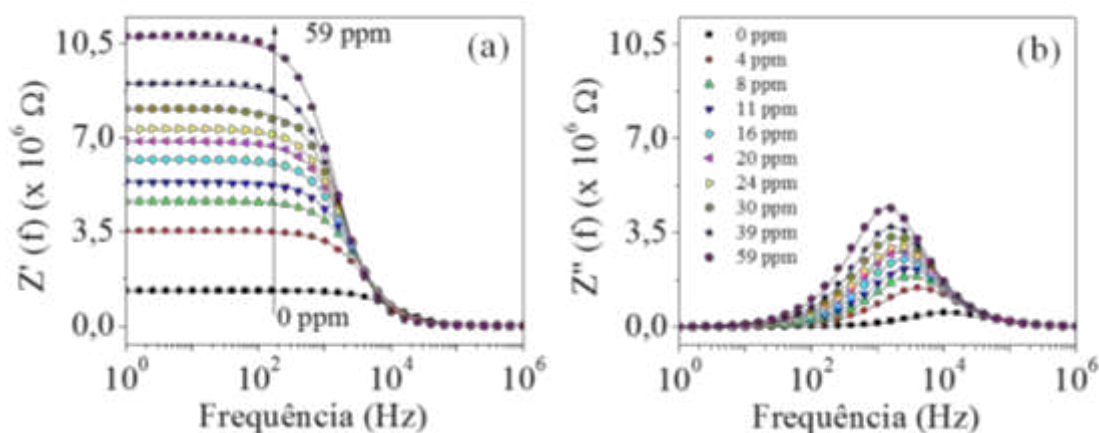


FIGURA 6.1: Componentes (a) real e (b) imaginária da impedância complexa em escala mono-log de um dos sensores de PANI/PVS submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo fenomenológico Cole-Cole.

Outra forma de verificar se o modelo escolhido está adequado às características elétricas obtidas experimentalmente é observando-se os Diagramas de Argand referentes aos sistemas. A Fig. 6.2 mostra as curvas $Z''(f)$ vs. $Z'(f)$ que corroboram com a escolha do modelo fenomenológico Cole-Cole de acordo com as características observadas na figura anterior. Os valores obtidos para os parâmetros R , C e α estão apresentados na Tabela 6.I.

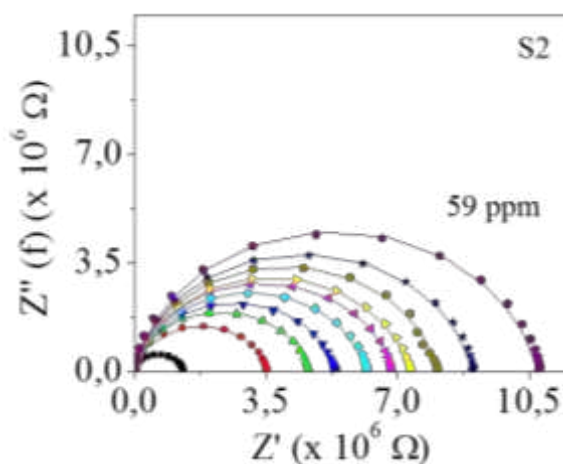


FIGURA 6.2: Diagramas de Argand referentes aos resultados apresentados na Fig. 6.1 para os sensores de PANI/PVS em diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo fenomenológico Cole-Cole.

TABELA 6.I: Valores dos parâmetros R , C e α do sensor de PANI/PVS obtido com o ajuste teórico-experimental utilizando o modelo fenomenológico de Cole-Cole.

S2	R_2 ($\times 10^6 \Omega$)	C_2 ($\times 10^{-11} F$)	α_2
0 ppm	1,3	1,0	0,88
4 ppm	3,5	1,0	0,88
8 ppm	4,6	1,0	0,88
11 ppm	5,3	1,0	0,88
16 ppm	6,1	1,0	0,88
20 ppm	6,8	1,0	0,88
24 ppm	7,3	1,0	0,88
30 ppm	8,0	1,0	0,89
39 ppm	8,9	1,0	0,89
59 ppm	10	1,0	0,89

Como esperado, o aumento da concentração de amônia provoca também um aumento no valor de R , uma vez que ocorre a desdopagem do material ativo do sensor. Já os valores associados à capacitância e ao parâmetro α do sistema mantêm-se constantes, cujo comportamento está de acordo com o encontrado na literatura para filmes de polianilina [21]. A partir do valor obtido para C , é possível ainda obter a constante dielétrica aproximada do volume $C = k\varepsilon_0 \frac{A}{L}$ para o sensor. Substituindo os parâmetros geométricos da amostra e a permissividade dielétrica do vácuo, encontramos $k = 6 \times 10^5$. O valor obtido para a permissividade dielétrica do sistema PANI/PVS é alto se comparado aos encontrados na literatura, o que pode estar associado à elevada condutividade elétrica do sistema obtido.

6.1.2 – Modelo de barreiras de energia livres aleatórias (random free energy barrier model – RFEB)

Apesar do estudo do comportamento da impedância complexa e/ou da condutividade alternada por circuitos equivalentes fornecer características elétricas importantes dos sistemas poliméricos, como resistência, capacitância e parâmetro de desordem, detalhes microscópicos sobre os mecanismos de condução não são explorados pelos modelos fenomenológicos. Portanto, para tentar descrever o mecanismo de condução dos portadores de cargas nos sensores de PANI/PVS, foi investigado o comportamento de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ vs. f por meio do modelo de barreiras livres e aleatórias (RFEB). A utilização desse modelo é possível para esse sistema uma vez que os valores encontrados para α fornecem as características desordenadas necessárias para a sua aplicação. Tal modelo aborda o comportamento da condutividade alternada como um processo de saltos de portadores de carga entre barreiras de energias livres continua e uniformemente distribuídas ao longo do volume do material orgânico [18,19].

Como já mencionado na seção anterior, apesar da simplicidade na fabricação dos sensores e no baixo custo associado a ele, não foi observado efeito de eletrodo na faixa de frequência explorada nas medidas de impedância complexa. Nesse caso, a condutividade total, σ^* , do sistema pode ser escrita como

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_c^*(\omega) + \sigma_d^*(\omega) \quad (6.3)$$

onde σ_c^* representa a componente de condução e σ_d^* a componente dielétrica, sendo esse segundo termo podendo ser reescrito em função da permissividade elétrica do material, $\sigma_d^* = i\omega\varepsilon^*$ [21]. Dessa forma, a Eq. 6.3 passa a ser escrita como

$$\sigma_T^* = \sigma_c^* + i\omega\varepsilon^* = \sigma_c' + \sigma_c'' + i\omega(\varepsilon' - i\varepsilon'') = (\sigma_c' + \omega\varepsilon'') + i(\sigma_c'' + \omega\varepsilon') \quad (6.4)$$

Porém, tomando-se $\omega\varepsilon'' \ll \sigma_c'$ na Eq. 6.4, isto é, assumindo que a contribuição dos dipolos para a corrente de condução seja desprezível [25], a condutividade do sistema pode ser escrita como

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_c' + i\sigma_c'' + i\omega\varepsilon' = \sigma_D^*(\omega) + i\omega\varepsilon' = \frac{\frac{\omega i}{\gamma'_{min}} \sigma_{dc}}{\ln\left(1 + \frac{\omega i}{\gamma'_{min}}\right)} + i\omega\varepsilon' \quad (6.5)$$

onde σ_D^* é a condução descrita pelo modelo RFEB na forma simplificada proposta por Dyre em 1988 considerando que $\gamma'_{max} \gg \gamma'_{min}$ e ε' é a componente real da permissividade do sistema. A Fig. 6.3 mostra a condutividade alternada dos sensores com o ajuste teórico-experimental obtido com a Eq. 6.5 para seis diferentes concentrações de amônia. Os valores dos parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 6.II.

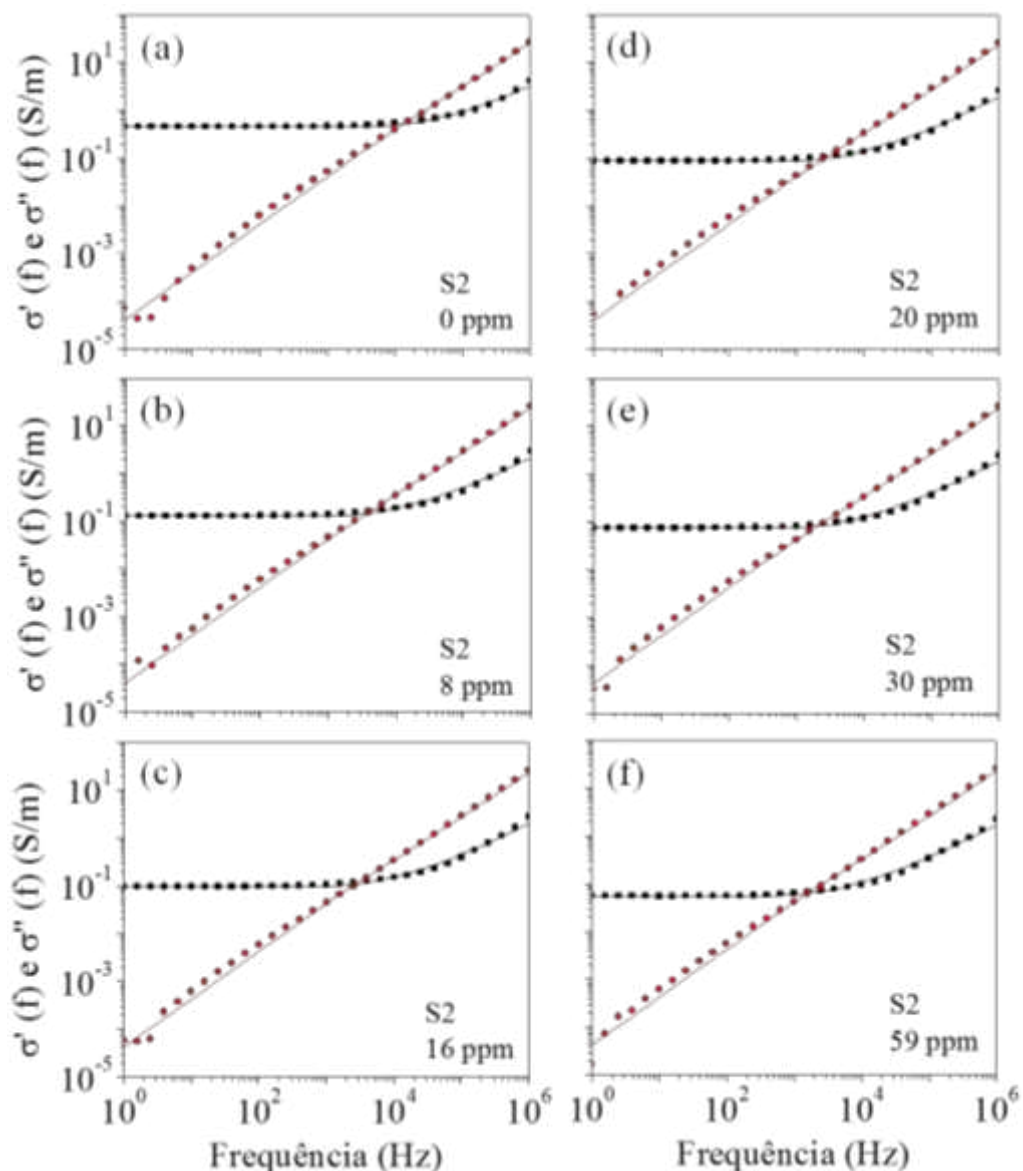


FIGURA 6.3: Componentes (a), (b) e (c) real e (d), (e) e (d) imaginária da condutividade ac do sensor 1 de PANI/PVS submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo RFEB acrescido da influência dielétrica.

Nota-se pela observação da Fig. 6.3 que para a faixa de frequência analisada, o modelo de barreiras livres e aleatórias (RFEB) continua e uniformemente distribuídas ao longo do volume do material descreve bem o comportamento do sensor de filmes de PANI/PVS, ocorrendo uma pequena dispersão para os valores da componente imaginária, $\sigma''(f)$, em baixas frequências. Porém, a resposta elétrica de um sistema muito condutivo, representada pela condutividade alternada, possui uma ampla faixa da componente real, $\sigma'(f)$, constante e independente do valor da

frequência, o que provoca uma grande dificuldade em se investigar a dependência da condutividade com a frequência. Mesmo diante da pequena faixa de frequência que apresenta o comportamento quasi-universal, tem-se o modelo RFEB satisfatoriamente ajustando as curvas de condutividade ac, nos permitindo sugerir que o sistema em questão é microscopicamente homogêneo com parâmetro associado à sua desordem $s \approx 0,8$. Esse resultado é coincidente com nosso trabalho de mestrado para o sistema de filmes de PANI/PVS automontados sobre microeletrodos interdigitados de níquel-cromo e ouro [106].

TABELA 6.II: Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas experimentais de condutividade ac do sensor de PANI/PVS submetido a diferentes concentrações de amônia. A Eq. 6.5 foi utilizada para a obtenção dos parâmetros.

S2 [NH ₃] (ppm)	σ_{ac2} (x 10 ⁻²) (S/m)	γ'_{min2} (2 π x 10 ³) (rad/s)	k₂ (x 10 ⁵)
0	46	9,0	2,8
4	17	3,0	2,8
8	13	2,5	2,8
11	11	2,3	2,8
16	9,7	1,8	2,8
20	8,8	1,7	2,8
24	8,2	1,5	2,8
30	7,4	1,4	2,8
39	6,7	1,2	2,8
59	5,6	1,0	2,8

A partir dos parâmetros apresentados na Tabela 6.II foram graficadas curvas (a) da condutividade dc σ_{dc} , (b) da frequência mínima de salto dos portadores γ'_{min} e (c) da razão entre essas duas grandezas $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ em função da concentração de amônia.

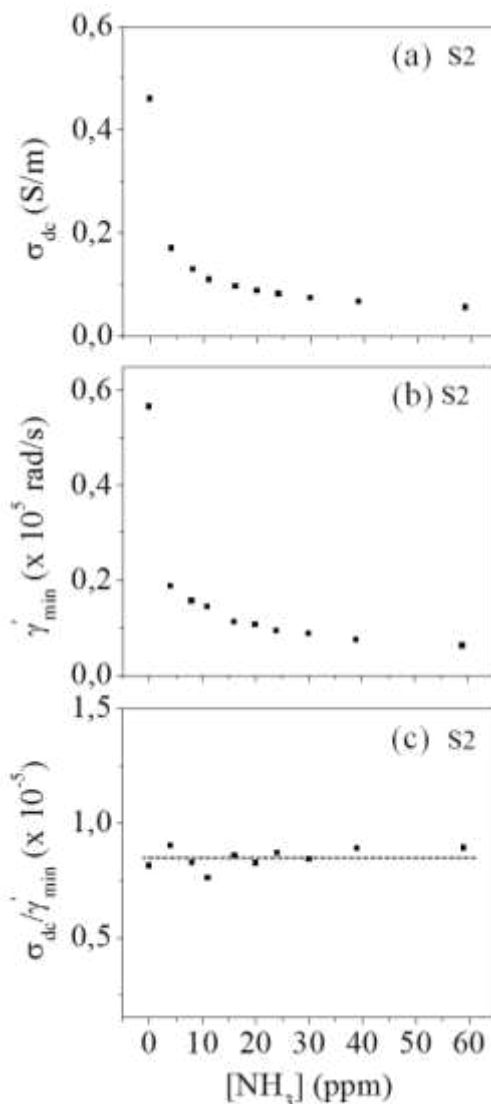


FIGURA 6.4: Gráficos (a) da condutividade dc de Dyre σ_{dc} , (b) da frequência mínima de salto dos portadores de carga γ'_{min} e (c) da razão entre elas $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ obtidos do ajuste teórico-experimental das curvas de condutividade ac de acordo com a Eq. 6.5. A linha pontilhada serve apenas para guiar os olhos.

É observado pela Tabela 6.II e pela Fig. 6.4, a diminuição da condutividade e da frequência mínima de salto com o aumento da concentração de amônia, porém a razão entre essas duas grandezas se mantém aproximadamente constante. De acordo com a Eq. 2.2 (Cap. 2) a condutividade dc do sistema depende da mobilidade, do número e também da carga dos portadores. Sabe-se ainda que a frequência mínima de salto desses portadores, γ'_{min} , é dependente das energias das barreiras de potencial a que os portadores devem transpor para que ocorra a condução. Dessa forma, quanto maior a frequência de salto dos portadores ou quanto menor a barreira

energética entre os sítios, maior será a mobilidade desses portadores de carga nos sistemas orgânicos. Logo, a razão entre as grandezas σ_{dc} e γ'_{min} deve nos informar sobre possíveis variações no número de portadores de carga ao longo do material polimérico em função da $[NH_3]$. Como a curva $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ vs. $[NH_3]$ é aproximadamente constante, o comportamento decrescente de σ_{dc} deve estar associado a variações na mobilidade dos portadores de carga e não no número desses portadores.

Em relação aos dados obtidos com a variação da temperatura, como já mencionado na descrição da Fig. 4.12.a, à medida que a frequência aumenta os pontos obtidos para $\sigma'(f)$ apresentam um forte ruído, se intensificando com a diminuição da temperatura. Esses ruídos não permitem a análise direta da dependência de $\sigma'(f)$ com a frequência f em maiores frequências. A partir da Fig. 4.12.a foi possível obter a energia máxima de salto dos portadores de carga (E_a), uma vez que a curva apresentada no gráfico $\ln(\sigma_{dc})$ vs. $1/T$ (Fig. 6.5) apresentou comportamento típico do processo de Arrhenius, de acordo com a Eq. 6.6, dada por

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 e^{-E_a/k_B T} \quad (6.6)$$

onde σ_0 é um parâmetro que depende da distância de salto dos portadores e k_B é a constante de Boltzmann. A E_a obtida foi de $E_a \sim 130 \text{ meV}$.

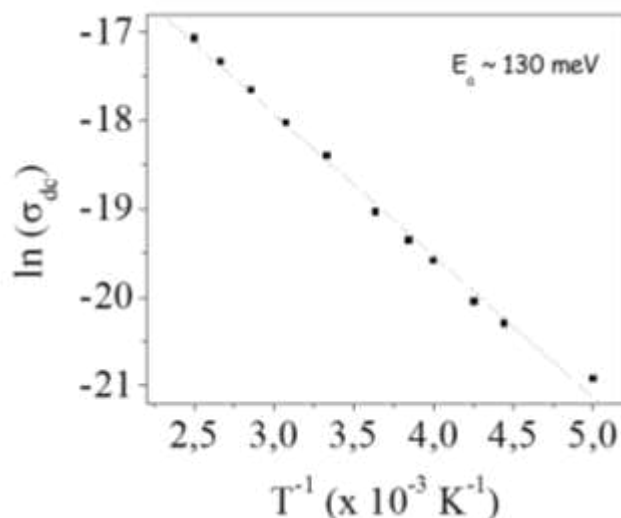


FIGURA 6.5: Curva de $\ln(\sigma_{dc})$ vs. $1/T$ para obtenção do valor da energia máxima de salto dos portadores para o sistema PANI/PVS.

6.2 – Sistema polianilina/pentóxido de vanádio – PANI/V₂O₅

Nessa seção são apresentados e aplicados ao sistema híbrido PANI/V₂O₅ os modelos de condução fenomenológico Cole-Cole e microscópicos RFEB e RFEB generalizado, este último desenvolvido recentemente em nosso grupo de pesquisa.

6.2.1 – Modelo fenomenológico de Cole-Cole baseado em circuitos resistor-capacitor (RC) em paralelo

Da mesma forma que para os dispositivos de PANI/PVS, não foi observado efeitos de eletrodo na faixa de frequência explorada nas medidas de impedância complexa e nos Diagramas de Argand, mostrados nas Figs. 6.6 e 6.7, respectivamente. Dessa forma, a equação idealizada para os ajustes considerou apenas contribuições de volume e representada pela distribuição de tempos de relaxação associada ao modelo fenomenológico de Cole-Cole de acordo com as características da resposta elétrica evidenciadas. O resultado para um dos sensores de PANI/V₂O₅ está mostrado na Fig. 6.6, cujas linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais.

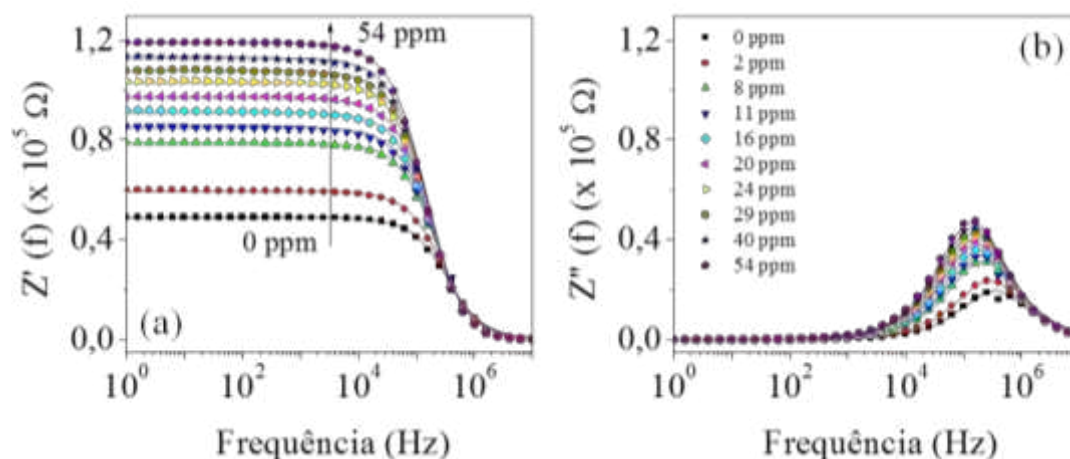


FIGURA 6.6: Componentes (a) real e (b) imaginária da impedância complexa em escala mono-log dos sensores de PANI/V₂O₅ submetidos a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo fenomenológico Cole-Cole.

A Fig. 6.7 mostra as curvas $Z''(f)$ vs. $Z'(f)$ que corroboram com a escolha do modelo fenomenológico Cole-Cole. Os valores obtidos para os parâmetros R , C e α estão apresentados na Tabela 6.III.

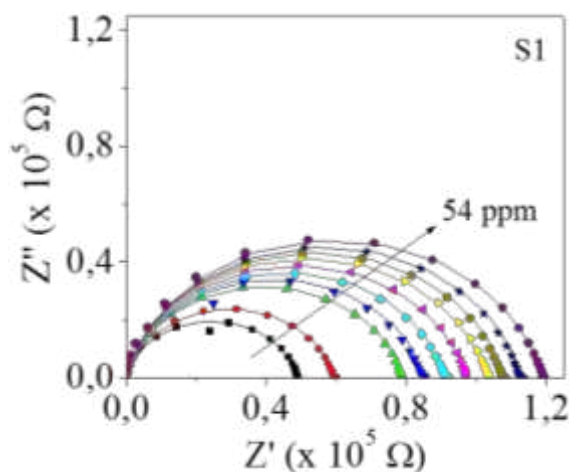


FIGURA 6.7: Diagramas de Argand referentes aos resultados apresentados na Fig. 4.17 para os sensores de PANI/V₂O₅ em diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo fenomenológico Cole-Cole.

TABELA 6.III: Valores dos parâmetros R , C e α dos sensores de PANI/V₂O₅ obtidos com o ajuste teórico-experimental utilizando o modelo fenomenológico de Cole-Cole.

S1	R_1 (x 10 ⁵ Ω)	C_1 (x 10 ⁻¹² F)	α_1
0 ppm	0,49	9,5	0,86
2 ppm	0,59	9,5	0,86
8 ppm	0,79	9,5	0,86
11 ppm	0,85	9,5	0,86
16 ppm	0,91	9,5	0,86
20 ppm	0,97	9,5	0,86
24 ppm	1,00	9,5	0,86
29 ppm	1,08	9,5	0,86
40 ppm	1,13	9,5	0,86
54 ppm	1,18	9,5	0,86

O aumento da concentração de amônia provoca o aumento no valor de R , uma vez que ocorre a desdopagem do material ativo do sensor. Já os valores associados à capacitância e ao parâmetro α do sistema mantêm-se constantes, cujo comportamento está de acordo com o encontrado na literatura para filmes à base de polianilina [21].

6.2.2 – Modelo de barreiras de energia livres aleatórias (Random Free Energy Barrier model – RFEB)

Para explorar o mecanismo de condução dos portadores de cargas nos sensores de PANI/V₂O₅, foi investigado primeiramente o comportamento de $Y'(f)$ e $Y''(f)$ vs. f por meio do modelo de barreiras de energia livres e aleatórias (RFEB).

Da mesma forma que para os sistemas de PANI/PVS, foi necessário considerar as características dielétricas do material híbrido PANI/V₂O₅ e a admitância do sistema pôde ser escrita, a partir da expressão da condutividade alternada, como

$$Y^*(\omega) = \frac{\frac{\omega i}{\gamma'_{min}} Y_{dc}}{\ln\left(1 + \frac{\omega i}{\gamma'_{min}}\right)} + i\omega C \quad (6.7)$$

onde C é capacitância do sistema e $\omega = 2\pi f$. A Fig. 6.8 mostra a admitância complexa de um dos sensores com o ajuste teórico-experimental obtido com a Eq. 6.7 para seis diferentes concentrações de amônia. Os valores dos parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 6.IV.

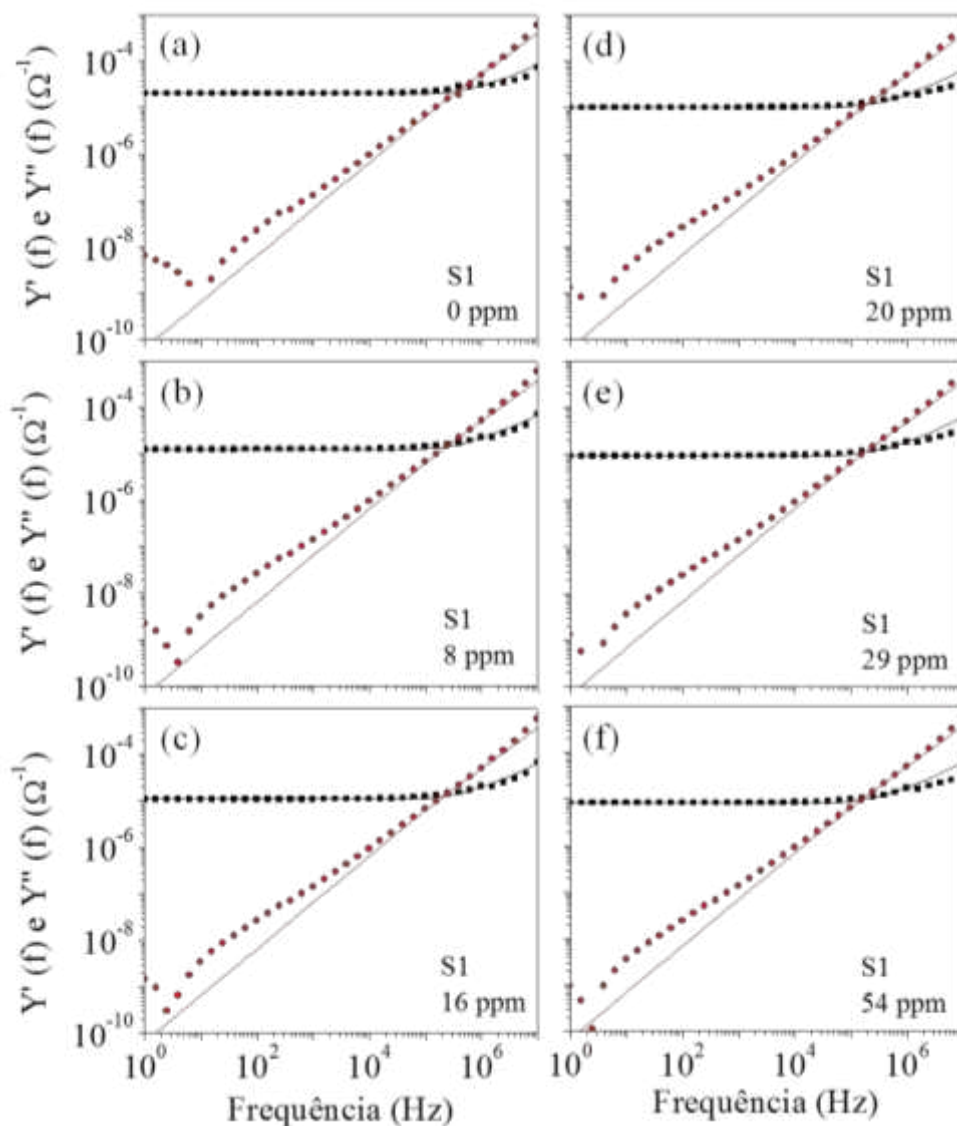


FIGURA 6.8: Componentes (a), (b) e (c) real e (d), (e) e (d) imaginária da admitância complexa de um dos sensores de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo RFEB acrescido da influência dielétrica.

De acordo com a Fig. 6.8, nota-se a ocorrência de dispersão para os valores da componente real em altas frequências e da componente imaginária em baixas frequências, sugerindo a não adequação do modelo RFEB para descrever o comportamento do sensor de filmes de PANI/V₂O₅. Porém, a resposta elétrica de um sistema muito condutivo, representada pela admitância complexa, possui uma ampla faixa da componente real, $Y'(f)$, constante e independente do valor da frequência, o que provoca uma grande dificuldade em se investigar a dependência da admitância com a frequência. Para uma melhor verificação da adequação do modelo RFEB

utilizado para descrever os mecanismos de condução do sistema, gráficos de impedância complexa e Diagramas de Argand também foram avaliados. A Fig. 6.9 mostra as curvas de impedância complexa com seus respectivos Diagramas de Argand inseridos.

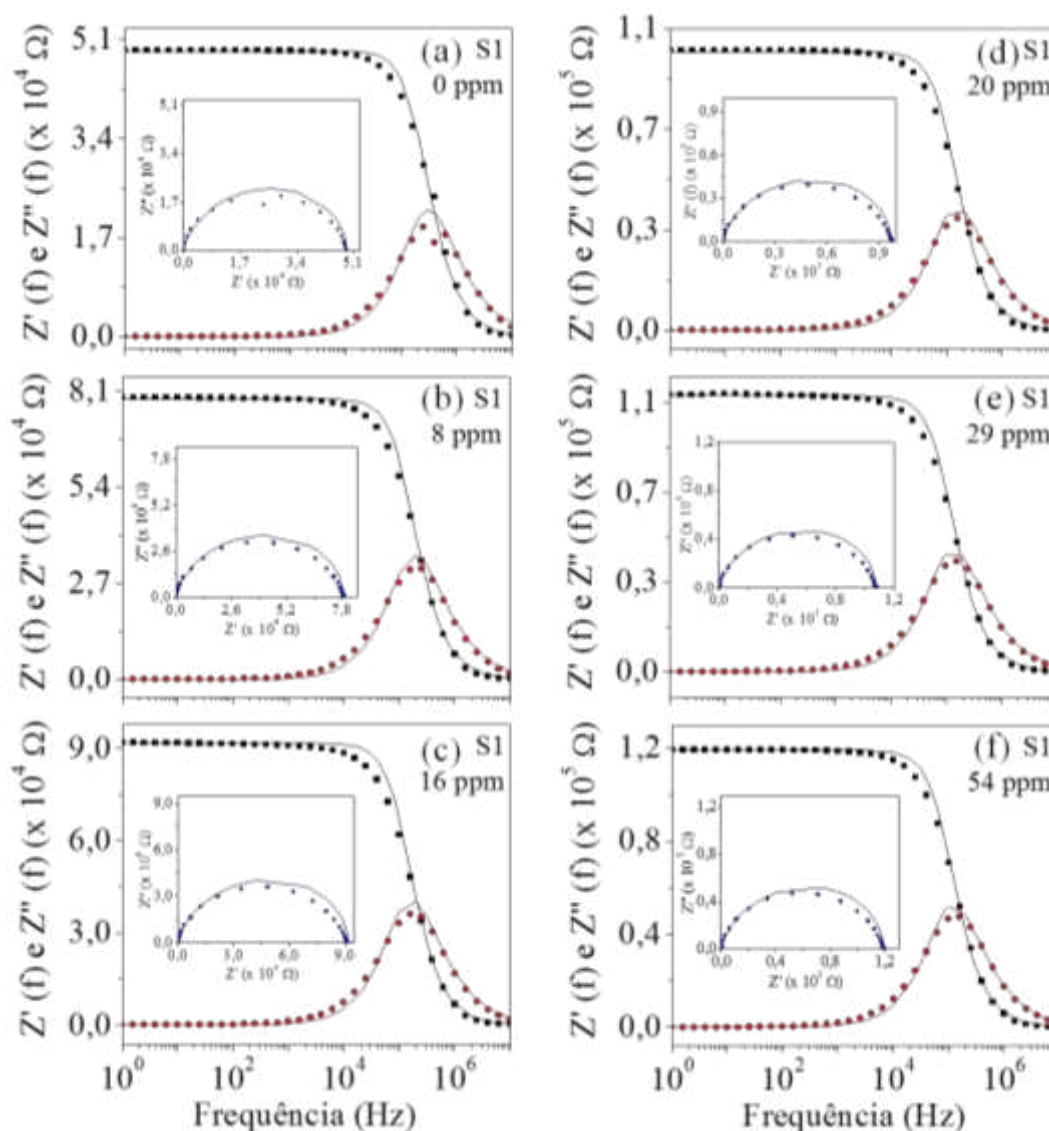


FIGURA 6.9: Curvas de impedância complexa com seus respectivos Diagramas de Argand inseridos obtidas com o sensor de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo RFEBC acrescido da influência dielétrica.

Nota-se com a observação da Fig. 6.9 que o modelo RFEBC não ajusta de forma ideal as curvas de impedância complexa do sistema híbrido PANI/V₂O₅.

Embora o modelo RFEB seja visto como o principal modelo de saltos existente na literatura, por considerar a desordem do sistema, tal modelo assume uma distribuição aleatória de barreiras de energias uniforme e continuamente distribuídas para os portadores de carga ao longo do volume do material, o que aparentemente não descreve a heterogeneidade do sistema orgânico-inorgânico PANI/V₂O₅. Essa característica está de acordo com outros resultados obtidos na literatura para compósitos de PANI [27], cujo valor de s difere de 0,8. Nesse sentido, apesar de não ter sido possível avaliar com detalhes via espectros de admitância complexa o valor de s (veja item 2.6.2), de acordo com os ajustes apresentados nas curvas de impedância complexa e Digramas de Argand, Fig. 6.9, pode-se sugerir que s deve ser diferente de 0,8. Os valores obtidos com o ajuste utilizando o modelo RFEB estão apresentados na Tabela 6.IV.

TABELA 6.IV: Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas experimentais da admitância complexa dos sensores de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia. A Eq. 6.7 foi utilizada para a obtenção dos parâmetros.

S1 [NH ₃] (ppm)	Y_{dc1} (x 10 ⁻⁵) (Ω ⁻¹)	γ'_{min1} (2π x 10 ⁵) (rad/s)	C₁ (x 10 ⁻¹²) (F)
0	2,0	2,2	3,1
2	1,7	1,8	3,1
8	1,3	1,4	3,1
11	1,2	1,4	3,1
16	1,1	1,2	3,1
20	1,0	1,1	3,1
24	0,97	0,99	3,1
29	0,93	0,97	3,1
40	0,88	0,95	3,1
54	0,84	0,85	3,1

A partir dos parâmetros apresentados na Tabela 6.IV foram graficadas curvas da admitância dc Y_{dc} , Figs. 6.10.a, da frequência mínima de salto dos portadores γ'_{min} , Figs. 6.10.b, e da razão entre as grandezas Y_{dc} e γ'_{min} , Fig. 6.10.c, em função da concentração de amônia para o sensor.

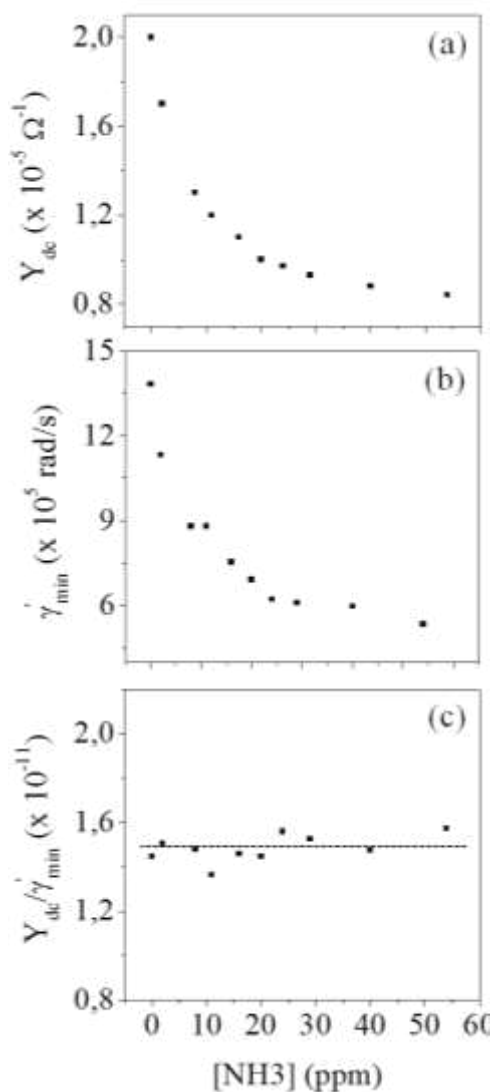


FIGURA 6.10: Gráficos da (a) admitância dc Y_{dc} , da (b) frequência mínima de salto dos portadores de carga γ'_{min} e da (c) razão entre as grandezas Y_{dc} e γ'_{min} de um dos sensores de PANI/V₂O₅. A linha pontilhada serve apenas para guiar os olhos.

É observado pela Tabela 6.IV e pela Fig. 6.10.a-b, a diminuição da admitância dc e da frequência mínima de salto com o aumento da concentração de amônia. Como dito anteriormente, a razão entre as grandezas Y_{dc} e γ'_{min} deve nos informar sobre possíveis variações no número de portadores de carga ao longo do material da camada ativa em função da $[NH_3]$. A curva Y_{dc}/γ'_{min} vs. $[NH_3]$, Fig. 6.10.c, é aproximadamente constante, o que sugere que o comportamento decrescente de Y_{dc} deve estar associado a variações na mobilidade dos portadores de carga e não no número desses portadores, mesmo resultado obtido para o sistema PANI/PVS.

Por fim, a partir da Fig. 4.22.a foi possível obter a energia máxima de salto dos portadores de carga (E_a). A curva apresentada no gráfico $\ln(Y_{dc})$ vs. $1/T$ (Fig. 6.11) apresentou comportamento típico do processo de Arrhenius, de acordo com a Eq. 6.6, porém evidenciando duas inclinações diferentes, com mudança próximo a 120 K. Essa mudança de inclinação pode estar associada à reorganização conformacional das cadeias poliméricas em baixas temperaturas [113]. Os valores obtidos para as energias de salto foram de $E_{a1} = 71 \text{ meV}$ para temperaturas maiores que 120 K e $E_{a2} = 22 \text{ meV}$ para temperaturas menores.

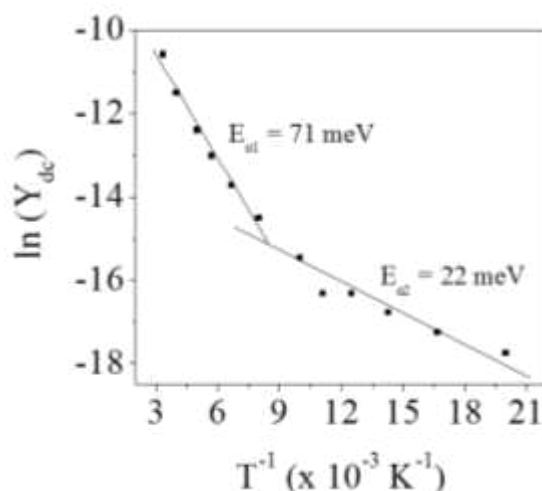


FIGURA 6.11: Curva de $\ln(Y_{dc})$ vs. $1/T$ para obtenção do valor da energia máxima de salto dos portadores para o sistema PANI/V₂O₅. Os valores obtidos para as energias de salto foram de $E_{a1} = 71 \text{ meV}$ para temperaturas maiores que 120 K e $E_{a2} = 22 \text{ meV}$ para temperaturas menores.

6.2.3 – Modelo de distribuição de barreiras discretas e não uniformes (distribuição de probabilidade Gaussiana – RFEB-G)

Os ajustes teórico-experimentais obtidos com o modelo RFEB apontam que o sistema híbrido PANI/V₂O₅, apresenta valores diferentes de 0,8 para a inclinação da curva de admitância complexa em função da frequência. Desse modo, faz-se necessária a utilização de um modelo que englobe as características do sistema desordenado em questão. O modelo desenvolvido no nosso grupo de pesquisa, e aqui denominado como modelo RFEB generalizado (RFEB-G), será usado nessa seção

como possibilidade de refinamento do estudo dos mecanismos de condução dos portadores de carga [29].

A Fig. 6.12 mostra as curvas de admitância complexa de um dos sensores com o ajuste teórico-experimental obtido com a Eq. 2.26, associada à Eq. 2.27, para seis diferentes concentrações de amônia. A Eq. 2.26 e a Eq. 2.27 representam, respectivamente, a expressão generalizada para a condutividade alternada de sistemas sólidos desordenados e a distribuição de probabilidade Gaussiana.

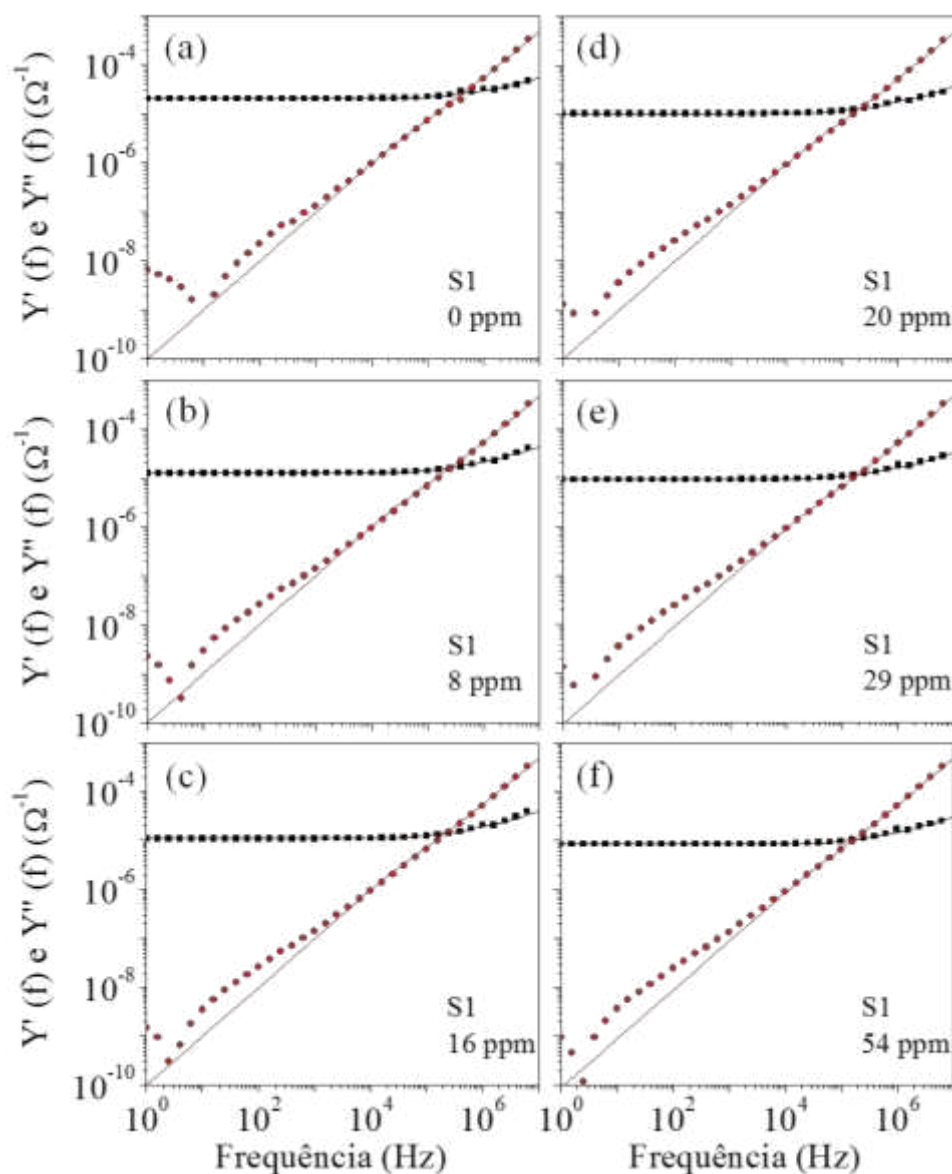


FIGURA 6.12: Admitância complexa de um dos sensores de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo RFEB-G acrescido da influência dielétrica.

De acordo com a Fig. 6.12 o modelo RFEB-G descreve de forma satisfatória o comportamento do sensor de filmes de PANI/V₂O₅, ocorrendo uma pequena dispersão para os valores da componente imaginária em baixas frequências. Contudo, para uma melhor verificação da adequação do modelo RFEB-G para descrever os mecanismos de condução do sistema, gráficos de impedância complexa e Diagramas de Argand também foram avaliados. A Fig. 6.13 mostra as curvas de impedância complexa com seus respectivos Diagramas de Argand inseridos. A Tabela 6.V apresenta os parâmetros obtidos com os ajustes das curvas experimentais da admitância complexa dos sensores de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia. O número de barreiras N , a energia mínima e a energia máxima das barreiras foram fixados em 4171, 0 meV e 417 meV, respectivamente.

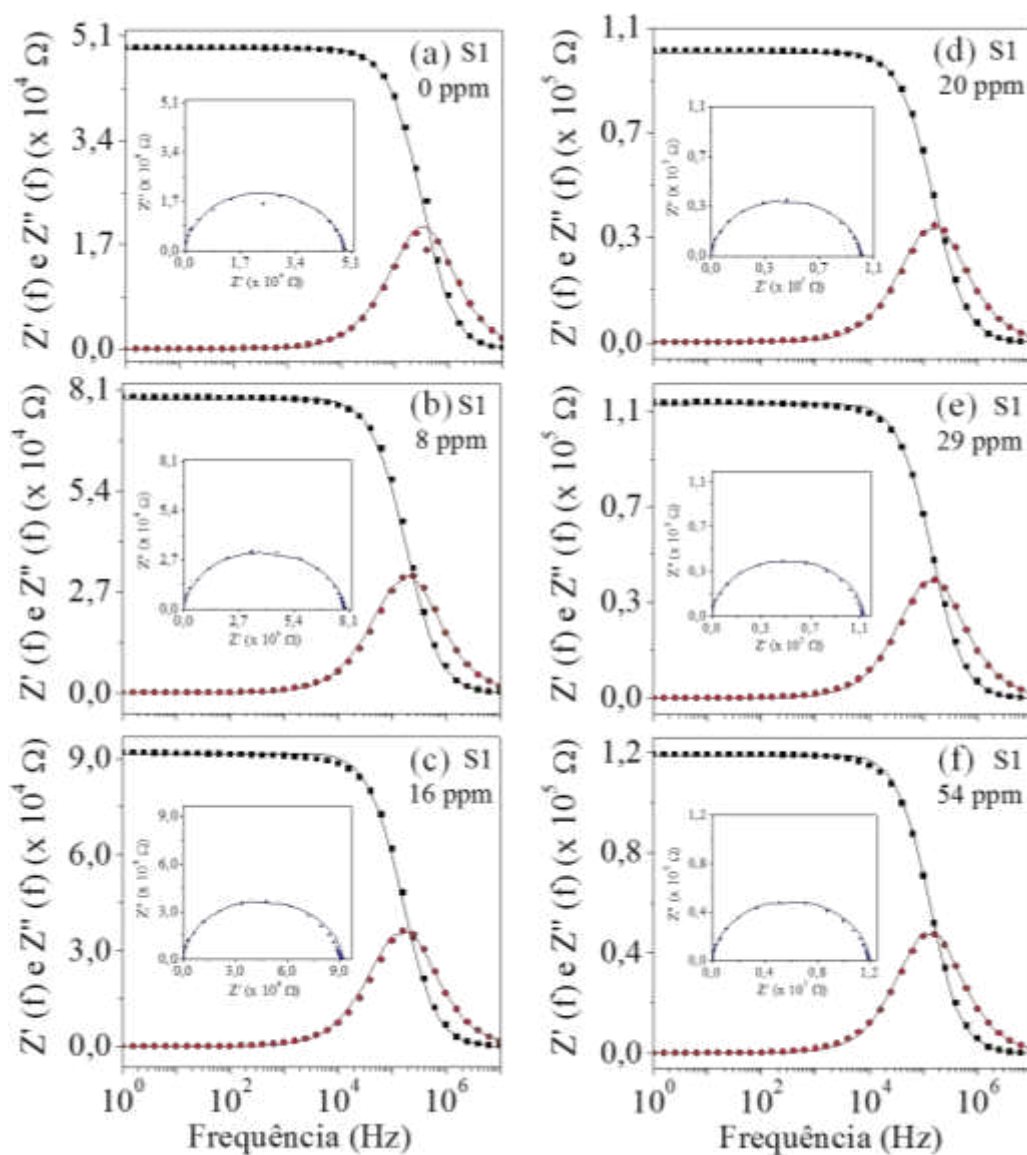


FIGURA 6.13: Curvas de impedância complexa com seus respectivos Diagramas de Argand inseridos obtidas com o sensor de PANI/ V_2O_5 submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização do modelo RFEF generalizado acrescido da influência dielétrica.

De acordo com a Fig. 6.13, confirma-se que o modelo RFEF-G ajusta de forma apropriada os dados obtidos a partir do sensor de PANI/ V_2O_5 . O valor obtido para s foi de aproximadamente 0,5.

TABELA 6.V: Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas experimentais da admitância complexa dos sensores de PANI/V₂O₅ submetidos a diferentes concentrações de amônia. A Eq. 2.26, associada à Eq. 2.27, foram utilizadas para a obtenção dos parâmetros, com o número de barreiras N , a energia mínima e a energia máxima das barreiras fixados em 4171, 0 meV e 417 meV, respectivamente.

S1 [NH ₃] (ppm)	Y_{dec1} (x 10 ⁻⁵) (Ω ⁻¹)	a	C₁ (x 10 ⁻¹²) (F)
0	2,0	0,05	7,0
2	1,7	0,05	7,0
8	1,3	0,06	7,0
11	1,2	0,06	7,0
16	1,1	0,06	7,0
20	1,0	0,06	7,0
24	0,97	0,06	7,0
29	0,93	0,06	7,0
40	0,88	0,06	7,0
54	0,84	0,06	7,0

RFEB vs. RFEB-G

As Figs. 6.14 e 6.15 mostram as curvas de impedância e da componente real da admitância complexa com os respectivos ajustes teórico-experimentais, utilizando os modelos RFEB e RFEB-G para quatro diferentes concentrações de amônia. Essas curvas foram destacadas com o objetivo de se obter uma comparação direta dos modelos microscópicos de condução utilizados.

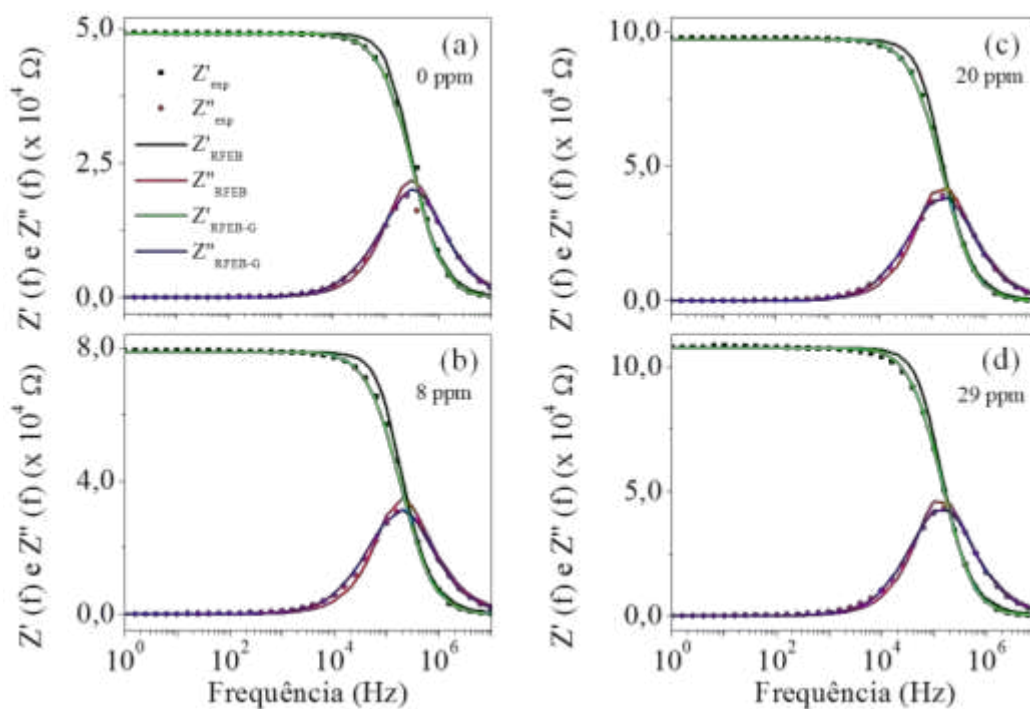


FIGURA 6.14: Curvas de impedância complexa do sensor de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização dos modelos RFEB e RFEB-G.

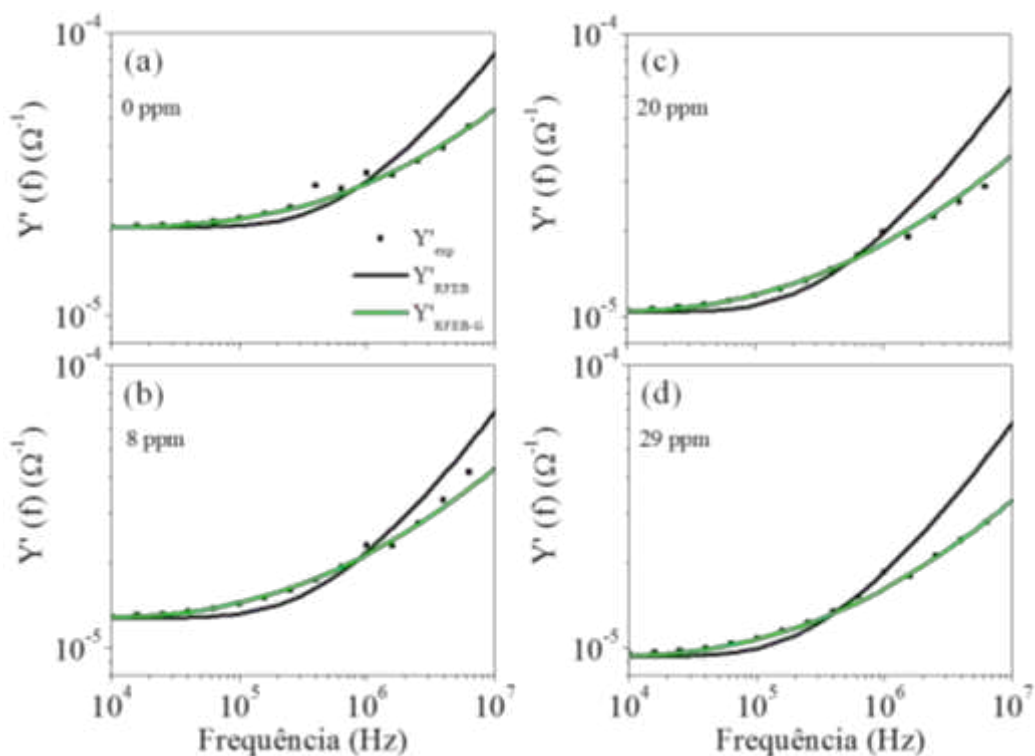


FIGURA 6.15: Curvas da componente real da admitância complexa do sensor de PANI/V₂O₅ submetido a diferentes concentrações de amônia. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais referentes à utilização dos modelos RFEB e RFEB-G.

Pode-se inferir a partir das Figs. 6.14 e 6.15 que o segundo modelo confere maior precisão em relação às curvas experimentais, principalmente às curvas da componente real da admitância complexa, evidenciando valores diferentes para s . Para o modelo RFEB, o valor de s é sempre constante e igual a 0,8, enquanto o modelo RFEB-G permite a obtenção de valores de s variando entre 0 e 1. Em especial, para o ajuste obtido com os sistemas PANI/V₂O₅, $s \approx 0,5$. A obtenção do valor de $s \neq 0,8$ para o sistema híbrido PANI/V₂O₅ pode estar associada à menor impedância e à possível heterogeneidade do sistema, sendo melhor descrito pelo modelo de distribuição de barreiras de energia não uniforme.

Discussão parcial dos resultados

Nesse capítulo foi apresentada a análise teórica-experimental da impedância e admitância complexas e da condutividade alternada dos sistemas PANI/PVS e PANI/V₂O₅. A adequação do modelo fenomenológico Cole-Cole conferiu aos sistemas o caráter desordenado, uma vez que apenas o circuito de elementos discretos RC em paralelo não foi capaz de ajustar os dados experimentais. Diante da confirmação dessa característica desordenada, modelos microscópicos foram também avaliados com o objetivo de contribuir para o entendimento dos mecanismos de transporte dos portadores de carga nos sistemas fabricados.

Os sensores de PANI/PVS, mesmo fabricados com eletrodos de tinta prata de baixo custo, não tiveram suas características elétricas modificadas em relação ao já obtido na literatura. O modelo RFEB se adequou aos dados experimentais e possibilitou a obtenção da energia máxima das barreiras de potencial a que os portadores de carga devem transpor para que ocorra a condução.

Por outro lado, as curvas experimentais do sistema híbrido PANI/V₂O₅ foram melhor ajustadas com o modelo RFEB-G, que considera uma distribuição de barreiras de energias discretas e não uniformes ao longo do volume do material. Esse resultado está de acordo com outros resultados na literatura nos quais compósitos de PANI apresentam valor para $s \neq 0,8$. Com a utilização do modelo RFEB-G propõe-se o refinamento dos ajustes teórico-experimentais de materiais desordenados.

Capítulo 7

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Apesar do atual estágio de desenvolvimento tecnológico de dispositivos optoeletrônicos poliméricos, fenômenos responsáveis pela eficiência luminosa e elétrica desses sistemas ainda não são totalmente compreendidos. Enquanto as promessas de processamento e de manufatura de novos dispositivos crescem a cada dia, o controle e a otimização das suas propriedades ópticas e elétricas ainda são problemas evidentes e devem ser solucionados para torná-los disponíveis comercialmente. Nesse contexto, o presente trabalho pretendeu contribuir tanto para o aumento do desempenho quanto à sensibilidade de sensores amperométricos de gás quanto para a investigação das propriedades elétricas de filmes à base de polianilina.

Além da simplicidade e do baixo custo associados à fabricação dos sensores de amônia, tendo filmes de PANI/PVS e PANI/V₂O₅ como camada ativa, foram observadas algumas características gerais dos sistemas, a saber:

- I. Ausência de efeitos de eletrodos e/ou interface nas propriedades elétricas extraídas de curvas de corrente vs. tensão e de espectroscopia de impedância. Nesse caso, é esperada maior sensibilidade dos sensores uma vez que toda resposta elétrica está associada à camada ativa;
- II. De acordo com os dados obtidos em corrente contínua e alternada, deve existir uma frequência ótima de oscilação do campo elétrico aplicado, entre 10 e 1000 Hz, a fim de aumentar a estabilidade elétrica dos sensores;
- III. O ciclo dinâmico de desdopagem-dopagem dos sensores mostrou que o tempo de resposta dos sistemas é menor se comparado ao sensor comercial e que a reversibilidade ocorre após algumas horas de ausência à exposição à amônia;
- IV. A adequação do modelo fenomenológico Cole-Cole conferiu o caráter desordenado aos sistemas. A resistência associada à camada ativa aumentou com a concentração de amônia e a capacitância manteve-se constante, resultado similar a outros descritos na literatura para filmes à base de polianilina.

V. Observou-se a diminuição da condutividade e da frequência mínima de salto dos portadores com o aumento da concentração de amônia, porém a razão entre essas duas grandezas se manteve aproximadamente constante. Nesse caso, sugere-se que o número de portadores não se alterou e que a variação dos valores de condutividade é atribuída à diminuição da mobilidade dos portadores de carga, devido à desprotonação da polianilina na presença de amônia.

Em relação aos filmes de PANI/PVS fabricados pela técnica de automontagem Lbl, ainda foram obtidos os seguintes resultados:

- I. O sistema PANI/PVS apresentou resposta elétrica linear em relação à concentração de amônia, tendo sua impedância em 100 Hz aumentada cerca de 300% para concentrações entre 0 e 30 ppm. Além disso, a reprodutibilidade do sistema foi avaliada e para um conjunto de 5 sensores, o erro da regressão linear foi cerca de 10%, mostrando-se promissor para o monitoramento de baixas concentrações de amônia (< 20 ppm);
- II. Por fim, a caracterização dos sensores em função da temperatura permitiu calcular a energia máxima das barreiras de potencial a que os portadores de carga devem transpor para que ocorra a condução cujo valor encontrado foi de aproximadamente 130 meV.

Buscamos também com esse trabalho estudar os mecanismos de condução e avaliar a aplicação como sensor de amônia do material híbrido polianilina e pentóxido de vanádio. Essa busca foi motivada pelo conhecimento prévio da literatura de que ambos os materiais têm suas propriedades elétricas modificadas quando expostos à amônia. Os resultados analisados permitiram concluir que:

- I. O sistema PANI/V₂O₅ apresentou resposta elétrica linear em relação à concentração de amônia, porém com inclinações diferentes em dois intervalos aproximados, de 0 a 15 ppm e de 15 a 60 ppm. No intervalo de 0 a 30 ppm, sua impedância em 100 Hz aumentou cerca de 100% e entre 0 e 60 ppm, aproximadamente 170%.
- II. A utilização do modelo RFEB-G permitiu o refinamento dos ajustes teórico-experimentais, sendo obtido $s \approx 0,5$ para o sistema híbrido PANI/V₂O₅. Esse resultado está de acordo com outros resultados na literatura nos quais compósitos de PANI apresentam valor para $s \neq 0,8$. A condução dos portadores

de carga, nesse caso, é descrita por um modelo de distribuição de barreiras de energia não uniforme.

Com as caracterizações elétricas realizadas, foi possível ainda fornecer subsídios para a fabricação de um protótipo eletrônico de um sensor de amônia de baixo custo, fácil leitura e fácil operação para ser utilizado em galpões de criação avícola e suína. O protótipo está sendo desenvolvido como trabalho de iniciação científica em colaboração com estudantes do curso de Engenharia de Controle e Automação.

Comparando-se os resultados obtidos para os sistemas PANI/PVS e PANI/V₂O₅, pode-se concluir que o sensor de PANI/V₂O₅ se adéqua melhor quando se deseja apenas indicar que a concentração de amônia aceitável foi atingida, funcionando como sensor qualitativo, indicando saturação. Por outro lado, quando for necessária maior precisão da concentração de amônia no ambiente, o sensor de PANI/PVS se destaca. É ainda possível a combinação dos dois sensores, avaliando-se saturação, sensibilidade e diferença de ganho.

Perspectivas para trabalhos futuros

Uma vez que nenhum trabalho pode ser dado como completo, sempre haverá lacunas e melhorias a serem realizadas. Portanto, para trabalhos futuros sugere-se: (i) a fabricação e caracterização de um maior número de dispositivos utilizando o protótipo do sensor eletrônico que está sendo desenvolvido paralelamente a esse trabalho; (ii) a utilização do dispositivo em granjas suínas e avícolas para avaliação das condições reais de aplicação; e por fim, mas não menos importante, (iii) a obtenção de novos materiais híbridos e/ou compósitos que apresentem menores valores de frequência crítica a fim de melhor explorar o modelo RFEB generalizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Wathes, C. M.; Holden, M. R.; Sneath, R. W.; White, R. P.; Phillips, V. R. Concentrations and emission rates of aerial ammonia, nitrous oxide, methane, carbon dioxide, dust and endotoxin in UK broiler and layer houses. *British Poultry Science*. **38**, 14-28, 1997.
- [2] Elliott, H. A.; Collins, N. E. Factors affecting ammonia release in broiler houses. *Trans. ASAE*. **25**, 413-416, 1982.
- [3] Kristensen, H. H.; Wathels, C. M. Ammonia and poultry welfare: a review. *Worlds Poultry Sci. J.* **56**, 235-245, 2000.
- [4] Dupare, D. B.; Ghosh, P.; Datta, K.; Aswar, A. S.; Shirsat, M. D. Synthesis and characterization of a novel ammonia gas sensor based on PANI-PVA blend thin films. *Sensors and Transducers Journal*. **93**, 103-113, 2008.
- [5] Lee, Y.; Song, K.; Huh, J.; Chung, W; Lee, D. Fabrication of clinical gas sensor using MEMS process. *Sensors and actuators B*. **108**, 292-297, 2005.
- [6] Santos, M. C.; dos Santos, F. A.; Teixeira, F. P; Gonçalves, G. E.; Bianchi, A. G. C.; Bianchi, R. F. Caracterização elétrica de filmes ultrafinos de PANI/PVS: material potencial para detecção de amônia em galpões de criação avícola. *Polímeros*. **20**, 107-11, 2010.
- [7] Sengupta, P. P.; Kar, P.; Adhikari, B. Influence of dielectric constant of polymerization medium on processability and ammonia gas sensing properties of polyaniline. *Bulletin of Materials Science*. **34**, 261-270, 2011.
- [8] Kaempgem, M.; Roth, R. Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **586**, 72-76, 2006.
- [9] Matsuguchi, M.; Okamoto, A.; Sakai, Y. Effect of humidity on NH₃ gas sensitivity of polyaniline blends. *Sensors and Actuators B – Chemical*. **94**, 46-52, 2003.
- [10] Dupare, D. B.; Ghosh, P.; Datta, K.; Aswar, A. S.; Shirsat, M. D. Synthesis and characterization of a novel ammonia gas sensor based on PANI-PVA blend thin films. *Sensors and Transducers Journal*. **93**, 103-113, 2008.
- [11] Lee, Y.; Song, K.; Huh, J.; Chung, W; Lee, D. Fabrication of clinical gas sensor using MEMS process. *Sensors and actuators B*. **108**, 292-297, 2005.
- [12] Pawar, S. G.; Chougule, M. A.; Patil, S. L.; Raut, B. T.; Godse, P. R.; Sem, S.; Patil, V. B. Room temperature ammonia gas sensor based on polyaniline-TiO₂ nanocomposite, *IEEE Sensor J.* **11**, 3417-3423, 2011.
- [13] Wojkiewicz, J. L.; Bliznyuk, V. N.; Carquigny, S.; Elkamchi, N.; Redon, N.; Lasri, T.; Pud, A. A.; Reynaud, S. Nanostructured polyaniline-based composites for

PPB range ammonia sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **160**, 1394-1403, 2011.

[14] Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy, *Annals of Biomedical Engineering*, **20**, 289-305, 1992.

[15] Hurt, R. L.; Macdonald, J. R. Distributed Circuit Elements in Impedance Spectroscopy: A Unified Treatment of Conductive and Dielectric Systems, *Electrochimica Acta*, **35**, 10, 1483-1492, 1990.

[16] Riul, A.; de Souza, H. C.; Malmegrim, R. R.; dos Santos, D. S.; Carvalho, A. C. P. L. F.; Fonseca, F. J.; Oliveira, O. N.; Mattoso, L. H. C. Wine classification by taste sensors made from ultrathin films and using neural networks. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **98**, 77-81, 2004.

[17] Braga, G.; Paterno, L.G.; Fonseca, F. J. Performance of an electronic tongue during monitoring 2-methylisoborneol and geosmin in water samples, *Sensors and Actuators B: Chemical* (in press).

[18] Dyre, J. C. A simple-model of ac hopping conductivity in disordered solids, *Phys. Lett. A*, **108**, 457 (1985).

[19] Dyre, J. C. The random free-energy barrier model for ac conductivity in disordered solids, *J. Appl. Phys.* **64**, 2456, 1988.

[20] Niklasson, G. A. Comparison of dielectric response functions for conducting materials, *J. Appl. Phys.* **66**, 4350, 1989.

[21] Bianchi, R. F.; Ferreira, G. F. L.; Lepienski, C. M.; Faria, R. M. Alternating electrical conductivity of polyaniline, *J. Chem. Phys.* **110**, 4602, 1999.

[22] Jonscher, K. The universal dielectric response, *Nature*, **267**, 673, 1977.

[23] Kumar, A.; Sarmah, S. AC conductivity and dielectric spectroscopic studies of polypyrrole-titanium dioxide hybrid nanocomposites. *Phys. Status Solidi A*, **208**, 9, 2203-2210, 2011.

[24] Wiziack, N. K. L.; Paterno, L. G.; Fonseca, F. J.; Mattoso, L. H. C. Effect of film thickness and different electrode geometries on the performance of chemical sensors made of nanostructured conducting polymer films. *Sensors and Actuators B*, **122**, 484-492, 2007.

[25] Wang, Z. H.; Li, C.; Scherr, E. M.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. Three dimensional *dimensionality of "metallic" states in conducting polymers: polyaniline*. *Physical Review Letters*, **13**, 1745-1748, 1991.

[26] Bianchi, R. F. Aplicações do modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre em mecanismos de condução iônico ou eletrônico em sistemas desordenados: polianilinas, ormolytes e perovskitas tipo $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Carlos, 1997.

- [27] Dey, A.; De, S.; De, A.; De, S. K. Characterization and dielectric properties of polyaniline–TiO₂ nanocomposites, *Nanotechnology*. **15**, 1277, 2004.
- [28] Elliot, S. R. Ac conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors, *Adv. in Phys.* **36**, 135, 1987.
- [29] Couto, J. D. Generalização do modelo de barreiras de energias livres aleatórias para o estudo da condutividade ac de sistemas sólidos desordenados. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2011.
- [30] Coropceanu, V.; Cornil, J.; Filho, D. A. S.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J. L. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.* **107**, 926-952, 2007.
- [31] Kim, B. C.; Too, C. O.; Kwon, J. S.; Ko, J. M.; Wallace, G. G. A flexible capacitor based on conducting polymer electrodes. *Synthetic Metals*. **161**, 1130-1132, 2011.
- [32] Kleinhempel, R.; Wahl, A.; Thielsch, R.; Large area AR coating on plastic substrate using roll to roll methods. *Surface & Coatings Technology*. **205**, S502–S505, 2011.
- [33] Arafa, I. M.; El-Ghanem, H. M.; Bani-Doumi, K. A. PdCl₂-Polyaniline composite for CO detection applications: electrical and optical response. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. **2**, 365-372, 2013.
- [34] The top 10 emerging technologies for 2013. World Economic Forum. <http://forumblog.org/2013/02/top-10-emerging-technologies-for-2013/> acessado em 08/04/2013.
- [35] Chen, X.; Shen, L.; Yuan, C. A.; Wong, C. K. Y.; Zhang, G. Molecular model for the charge carrier density dependence of conductivity of polyaniline as chemical sensing materials. *Sensors and Actuators B*. **177**, 856–861, 2013.
- [36] Kim, Y. H.; Kim, M.; Oh, S.; Jung, H.; Kim, Y.; Yoon, T. S.; Kim, Y. S.; Lee, H. H.. Organic memory device with polyaniline nanoparticles embedded as charging elements. *Applied Physics Letters*. **16**, 2012.
- [37] Tai, H.; Jiang, Y.; Xia, G.; Yu, J.; Chen, X. Fabrication and gas sensitivity of polyaniline-titanium dioxide nanocomposite thin film, *Sensors and Actuators B – Chemical* **2**, 644-650, 2007.
- [38] Li, Y.; Gong, J.; He, G.; Deng, Y. Fabrication of polyaniline/titanium dioxide composite nanofibers for gas sensing application, *Mat. Chem. Phys.* **129**, 477-482, 2011.
- [39] Pawar, S. G.; Chougule, M. A.; Patil, S. L.; Raut, B. T.; Godse, P. R.; Sem, S.; Patil, V. B. Room temperature ammonia gas sensor based on polyaniline-TiO₂ nanocomposite, *IEEE Sensor J.* **11**, 3417-3423, 2011.
- [40] Oliveira, H. P.; Graeff, C. F. O.; Brunello, C. A.; Guerra, E. M. Electrochromic and conductivity properties: a comparative study between melanin-like/V₂O₅ nH₂O

and polyaniline/ V_2O_5 nH_2O hybrid materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **273**, 193-197, 2000.

[41] Yu, Q.; Xu, J.; Liu, J.; Li, B.; Liu, Y.; Han, Y. Synthesis and properties of PANI/ SiO_2 organic-inorganic hybrid films. *Applied Surface Science* **263**, 532-535, 2012.

[42] Etelino F. de Melo, Kleber G. B. Alves, Severino A. Junior, Celso P. de Melo. Synthesis of fluorescent PVA/polypyrrole-ZnO nanofibers. *J Mater Sci.* 48, 3652-3658, 2013.

[43] Huguenin, F.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A.; da Silva, J. E. P.; Torresi S. I. C. Electrochemical and Raman studies on a hybrid organic-inorganic nanocomposite of vanadium oxide and a sulfonated polyaniline. *Electrochimica Acta.* **46**, 3555, 2001.

[44] Rodella, C. B.; Nunes, L. A. O.; Saeki, M. J.; Padilha, P. M.; Florentino, A. O.; Caracterização textural e estrutural de V_2O_5/TiO_2 obtidos via sol-gel: comparação entre secagem convencional e supercrítica. *Química Nova, São Paulo*, **25**, 209-213, 2002.

[45] Huguenin, F.; Giroto, E. M.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A. Transport properties of V_2O_5 /polypyrrole nanocomposite prepared by a sol-gel alkoxide route. *J. Electroanal. Chem.* **536**, 37, 2002.

[46] Raj, A. D.; Pazhanivel, T.; Kumar, P. S.; Mangalaraj, D.; Nataraj, D.; Ponpandian, N. Self assembled V_2O_5 nanorods for gas sensors. *Current Applied Physics.* **10**, 531-537, 2010.

[47] Modafferi, V.; Panzera, G.; Donato, A.; Antonucci, P. L.; Cannilla, C.; Donato, N.; Spadaro, D.; Neri, G. Highly sensitive ammonia resistive sensor based on electrospun V_2O_5 fibers. *Sensors and Actuators B.* **163**, 61-68, 2012.

[48] Protocolo de Bem-Estar para Frangos e Perus – União Brasileira de Avicultura. Junho 2008.

[49] Timmer, B.; Olthuis, W.; van den Berg, A. Ammonia sensors and their applications — a review. *Sensors and Actuators B.* **107**, 666-677, 2005.

[50] De, S.; Dey, A.; De, S. K. Characterization and transport properties of intercalated polypyrrole-vanadium pentoxide xerogel nanocomposite. *Solid State Communications.* **137**, 662-667, 2006.

[51] Bassler, H.; Kohler, A. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Top Curr Chem.* **312**, 1-66, 2012.

[52] Borsenberger, P. M.; Pautmeier, L. T.; Bassler, H. Nondispersive-to-dispersive charge-transport transition in disordered molecular solids. *Phys. Rev. B.* **46**, 12145, 1992.

- [53] Negami Jr, H.; Havriliak, S. J. Dielectric and mechanical relaxation in materials – analysis interpretation and application to polymers. Hanser Publisher, 1997.
- [54] Chiang, C. K.; Finger, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098-1101, 1977.
- [55] Skothein, T. A. Handbook of conducting polymers. Vol I, 1st Ed., Marcel Dekker Inc. 1986.
- [56] Burroughes, J. H.; Jones, C. A.; Friend, R. H. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. *Nature.* **335**, 137-141, 1988.
- [57] Nicolas-Debarnot, D.; Pocin-Epaillard, F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Analytica Chimica Acta.* **475**, 1–15, 2003.
- [58] Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispens, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **11**, 374-380, 2001.
- [59] Sundar, D. S.; Sivanantharaja, A. High efficient plastic substrate polymer white light emitting diode. *Optical and Quantum Electronics.* **45**, 79-85, 2013.
- [60] Tseng, H. R.; Ying, L.; Hsu, B. B. Y.; Perez, L. A.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. High mobility field effect transistors based on macroscopically oriented regioregular copolymers. *Nano Letters.* **12**, 6353-6357, 2012.
- [61] Riegel, J.; Neumann, H.; Wiedenmann, H. M. Exhaust gas sensors for automotive emission control, *Solid State Ionics.* **152/153**, 783-800, 2002.
- [62] Mano, E. B.; Mendes, L. C. Introdução a Polímeros. 2a ed. Ed. Edgard Blücher Ltda, 1999.
- [63] Solomons, T. W. G. Química Orgânica. Vol I–II, 6 Ed. Ltc, 1996.
- [64] Greenham, N. C.; Friend R. H. Semiconductor device physics of conjugated polymers. *Sol. Stat. Phys.* **49**, 1, 1995.
- [65] Krasovitskii, B. M.; Bolotin, B. M. Organic luminescent materials. VCH Publishers. 1988.
- [66] Mattoso, L. H. C. Síntese, caracterização e processamento de polianilinas e seus derivados. Tese de Doutorado. UFSCar, DEMA. 1993.
- [67] Genies, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsinitavis, C. Polyaniline: a historical survey. *Synt. Met.* **36**, 139, 1990.
- [68] Dupare, D. B.; Ghosh, P.; Datta, K.; Aswar, A. S.; Shirsat, M. D. Synthesis and characterization of a novel ammonia gas sensor based on PANI-PVA blend thin films. *Sensors and Transducers Journal.* **93**, 103-113, 2008.

- [69] Lee, Y.; Song, K.; Huh, J.; Chung, W.; Lee, D. Fabrication of clinical gas sensor using MEMS process. *Sensors and actuators B*. **108**, 292-297, 2005.
- [70] Perinotto, A. C.; Caseli, L.; Hayasaka, C. O.; Riul Jr, A.; Oliveira Jr, O. N.; Zucolotto, V. Dendrimer-assisted immobilization of alcohol dehydrogenase in nanostructured films for biosensing: Ethanol detection using electrical capacitance measurements. *Thin Solid Films*. **516**, 9002-9005, 2008.
- [71] Riul Jr, A.; Malmegrim, R. R.; Fonseca, F. J.; Mattoso, L. H. C. An artificial taste sensor based on conducting polymers. *Biosensors & Bioelectronics*. **18**, 1365-1369, 2003.
- [72] Dyminski, D.S. *Utilização potencial da língua eletrônica na indústria de alimentos e bebidas*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2006.
- [73] Riul Jr, A.; Soto, A. M. G.; Mello, S. V.; Bone, S.; Taylor, D. M.; Mattoso, L. H. C. An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline. *Synthetic Metals*. **132**, 109-116, 2003.
- [74] Santos, J. C. B.; Paterno, L. G.; Dirani, E. A. T.; Fonseca, F. J.; Andrade, A. M. Influence of polyaniline and phthalocyanine hole-transport layers on the electrical performance of light-emitting diodes using MEH-PPV as emissive material. *Thin Solid Films*. **516**, 3184–3188, 2008.
- [75] Nicolas-Debarnot, D.; Poncin-Epaillard, F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Analytica Chimica Acta*. **475**, 1–15, 2003.
- [76] Ogura, K.; Shiigi, H.; Oho, T.; Tonosaki, T. A CO₂ sensor with polymer composites operating at ordinary temperature. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4351–4355, 2000.
- [77] Sharma, S.; Nirkhe, C.; Pethkar, S.; Athawale, A. A. Chloroform vapour sensor based on copper/polyaniline nanocomposite. *Sensors and Actuators B*. **85**, 131–136, 2002.
- [78] Oliveira, H. P.; Graeff, C. F. O.; Rosolen, J. M. Synthesis and structural characterization of tetrakis(N-methyl-4-pyridyl) porphyrin copper into V₂O₅ xerogel. *Mater. Res. Bull.* **34**, 1891-1903, 1999.
- [79] Livage, J. Vanadium Pentoxide Gels. *Chem. Mater.* **3**, 578-593, 1991.
- [80] Lin Shao, Ju-Won Jeon, Jodie L. Lutkenhaus. Polyaniline/Vanadium Pentoxide Layer-by-Layer Electrodes for Energy Storage. *Chemistry of Materials*. **24**, 181–189, 2012.
- [81] Huguenin, F.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A. Lithium electroinsertion into an inorganic-organic hybrid material composed from V₂O₅ and polyaniline. *J. Electrochem. Soc.* **149**, A546-A553, 2002.

- [82] Pang, S.; Li, G.; Zhang, Z. Synthesis of Polyaniline-Vanadium Oxide Nanocomposite Nanosheets. *Macromol. Rapid Commun.* **26**, 1262–1265, 2005.
- [83] Sugestão de estrutura formada com a reação de intercalação entre a polianilina e o pentóxido de vanádio, proposta pela Profa. Dra. Elidia Maria Guerra.
- [84] Guerra, E. M.; Santos, M. C.; Bianchi, R. F. Chemical treatment influence on the glass substrate to the growth of V₂O₅/PANI thin film. 2009 MRS Fall Meeting. 1230-MM06-07, 2009.
- [85] Sistemas de Produção de Frangos de Corte – Embrapa.
- [86] Relatório Anual 2012 – Associação Brasileira dos Produtores e Exportadores de Frango (UBABEF).
- [87] Owada, A. N.; de Nääs, I. A.; de Moura, D. J.; Baracho, M. S. Estimativa de bem-estar de frango de corte em função da concentração de amônia e grau de luminosidade no galpão de produção. *Engenharia Agrícola, Jaboticabal.* **27**, 611-618, 2007.
- [88] Oliveira, M. C.; Almeida, C. V.; Andrade, D. O.; Rodrigues, S. M. M. Teor de matéria seca, pH e amônia volatilizada da cama de frango tratada ou não com diferentes aditivos. *Rev. Bras. Zootec.* **32**, 951-954, 2003.
- [89] Curtis, S. E. Environmental management in animal agriculture. Ames: The Iowa State University Press, 410, 1983.
- [90] Pinto, M. V.; et al. Classificação de lesões e estados patológicos de suínos no matadouro. Sua importância em sanidade mental. *Revista Portuguesa de Ciências Veterinárias.* **96**, 177-182, 2001.
- [91] Sampaio, C. S.; Nääs, I. A.; Baracho, M. S.; Salgado, D. D. Avaliação de poluentes aéreos em instalações de creche e terminação de suínos. *Ciência Rural, Santa Maria.* **37**, 488-494, 2007.
- [92] Nääs, I. A. Será que se sabe o necessário a respeito das estratégias ambientais na avicultura? em <http://www.aveworld.com.br/index.php/documento/1433>.
- [93] Kao, K. C.; Hwang, W. Electrical transport in solids with particular reference to organic semiconductors. Oxford, Pergamon Press. 1981.
- [94] Macdonald J. R.; Barsoukov, E. Impedance Spectroscopy – theory, experiment and applications. 2a ed. Wiley-Interscience. 2005.
- [95] Chinaglia, D. L.; Gozzi, G.; Alfaro, R. A. M.; Hessel, A. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física.* **30**, 4504, 2008.
- [96] Pollak, M.; Gerballe, T. H. Low-frequency conductivity due to hopping process in silicon. *Phys. Rev.* **122**, 1742, 1961.

- [97] Lepienski, C. M.; Faria, R. M.; Ferreira, G. F. L. AC Conductivity in doped and undoped poly(o-methoxyaniline). *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1-3, 1997.
- [98] Dyre, J. C.; Schrøder, T. B. Universality of ac conduction in disordered solids. *Reviews of Modern Physics.* **72**, 2000.
- [99] Bassler, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. *Phys. Status Solidi B.* **175**, 15-56, 1993.
- [100] Tsang, S. W.; So, K.; Xu, J. B. Application of admittance spectroscopy to evaluate carrier mobility in organic charge transport materials. *J. Appl. Phys.* **99**, 013706, 2006.
- [101] Bouhassoune, M.; van Mensfoort, S. L.; Bobbert, P. A.; Coehoorn, R. Carrier-density and field-dependent charge-carrier mobility in organic semiconductors with correlated Gaussian disorder. *Organic Electronics.* **10**, 437-445, 2009.
- [102] Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J. Science and technology of conducting polymers. *Proc. First Conf. On Frontiers of Polymer Reserch. India*, 1991.
- [103] Santos, M. C. Preparação e caracterização elétrica de filmes ultrafinos de polianilina/poli(vinil sulfato de sódio) (PANI/PVS). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2009.
- [104] Cheung, J. H.; Stockton, W. B.; Rubner, M. F. Molecular-level processing of conjugated polymers. 3.layer-by-layer manipulation of polyaniline via electrostatic interactions. *Macromolecules.* **30**, 2712, 1997.
- [105] Skoog, L. Principles of instrumental analysis. Florida. Internacional Edition. 1992.
- [106] Santos, M. C.; Mulford, M.; Bianchi, R. F. Influence of NiCr/Au electrodes and multilayer thickness on the electrical properties of PANI/PVS ultrathin film grown by Lbl deposition. *Mat. Sci. Eng. B.* **177**, 359-366, 2012.
- [107] Rose, A. Space-charge-limited currents in solids. *Physical Review.* **97**, 1538 - 1544, 1955.
- [108] Bianchi, R. F.; Cunha, H. N.; Faria, R. M.; Ferreira, G. F. L.; Neto, J. M. G. Electrical studies on the doping dependence and electrode effect of metal-PANI-metal structures. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 1437-1443, 2005.
- [109] Angelopoulos, M.; Raya, A.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J. Polyaniline: Processability from aqueous solutions and effect of water vapor on conductivity. *Synthetic Metals.* **21**, 21-30, 1987.
- [110] Huang, D.; Xie, D.; Gao, J.; Lv, W.; Hong, S. Pressure dependence of the electrical resistivity in polymer polyaniline. *Advances in Materials Science and Engineering.* **2013**, 1-5, 2013.

- [111] Neshet, G.; Aylion, M.; Sandaki, G.; Avnir, D.; Marom, G. Polyaniline Entrapped in Silver: Structural Properties and Electrical Conductivity. *Adv. Mat.* **19**, 1293-1298, 2009.
- [112] Hong, X.; Wang, J.; Hai, Z. Discrimination and prediction of multiple beef freshness indexes based on electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical.* **161**, 381-389, 2012.
- [113] Avlyanov, J. K.; Mavlyanov, A. Low temperature transitions in polyanilines. *Electronic Properties of Polymers.* **107**, 268-270, 1992.