

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Tags sem fio para a detecção de compostos nitrogenados

Pedro Mourão Oliveira da Rocha

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

Rio Claro (SP)

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Pedro Mourão Oliveira da Rocha

Tags sem fio para a detecção de compostos nitrogenados

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
a obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro - SP

2024

R672t

Rocha, Pedro Mourão Oliveira da

Tags sem fio para a detecção de compostos nitrogenados / Pedro Mourão
Oliveira da Rocha. -- Rio Claro, 2024

42 p. : il., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) - Universidade
Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio
Claro

Orientador: Lucas Fugikawa Santos

1. Etiquetas de identificação por rádio frequência. 2. Comunicação sem-fio.
3. Compostos orgânicos voláteis. 4. Comunicação de campo próximo.. I.
Título.

Pedro Mourão Oliveira da Rocha

Tags sem fio para a detecção de compostos nitrogenados

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para a obtenção do grau de Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Professor Doutor Lucas Fugikawa Santos (orientador)

Professor Doutor Rafael Jesus Gonçalves Rubira

Professor Doutor Adriano José Galvani Otuka

Professor Doutor Ulisses Ferreira Kaneko (Suplente)

Rio Claro, 4 de novembro de 2024.

Assinatura do(a) aluno(a)

assinatura do(a) orientador(a)

*Dedico este trabalho aos meus falecidos cachorros Sultão I e
Sultão II. Espero que vocês estejam orgulhosos.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Lucas Fugikawa Santos por todas as orientações necessárias para o meu desenvolvimento tanto na vida universitária, quanto fora dela. Outras pessoas que eu sou grato demais são os meus companheiros do laboratório, João Paulo Braga, João Victor Mendes, e em especial a Rafaela Silveira Andre por ter me ajudado muito no meu projeto, e também por todas as orientações para eu realmente evoluir em todos os sentidos como pesquisador. Também gostaria de agradecer todos os meus colegas de IC, e que trabalham no laboratório conjugado, ao Danilo dos Santos, Felipe Renger, Gabriel Oliveira (Fada), Breno Marçal, Kemyle, Guilherme Kubo, Diego Chirai (Kubo), Gabriella Siqueira (Amora), Rafaela Cristina, Guilherme Cauet (Kwai), Pedro Mainardi Forti (Carlinhos), João Bilisiario, Bruno (coto), José Bruno (pamonha), e em especial ao Kaynan Rafael de Oliveira Pompeu (D3/Pato na sinuca).

Gostaria de agradecer a todos os técnicos que sempre fizeram de tudo para as coisas funcionarem corretamente no nosso laboratório e nas aulas experimentais, ao Antônio Roveta, Geraldo sobrinho, Leandro Moreno, e ao André Paganotti, o maior fã da rodoviária de Araras. Também sou grato igualmente a todos os funcionários da UNESP, aos professores e aos secretários, principalmente às moças da limpeza e a todos os funcionários do RU, em especial a tia Márcia.

A minha namorada Ana Luiza e a todos os meus amigos e colegas da universidade eu sou muito grato por ter conhecido todos vocês, Gustavo del Duque (nº ano da física), Enzzo Perez (Saci), Catarina Teslenko (Skibidi), Giovana Borim (Docinho), Mariana Meira (Dipirona), Kaynan Rafael (Patinho/Lixo), Aline Yoshimi, Bruno Vermes (Sr. Vermes), Rafaela Cristina, Melina de Grandis, Antony Morangon (TONINHO), Lucas Cortez (Sorinho), Gabriella Siqueira (Amora), Eduardo (Du), Karine Amaral, Felipe (ZHANG), Gustavo Reis (Irmão), Isadora Galvão, Júlio (BIG Julius), Leandro, Renata Ariadine. A todos os integrantes da mansão whatsapp, André Luís (Farinha), Lucca Sbrissa (Lokal), Samuel Soares (Bigode), Gustavo Suelen de Oliveira (Dracena/Sueli), Francisco Freire, Vitor Diehl (Vitinho/Chupim).

Sou muito grato, também a toda a minha família, à minha mãe Ana Mourão de Oliveira, ao meu pai Albano Souza da Rocha, a todos os meus tios e tias, e em especial a

minha madrinha Cristiana. Também agradeço a todos os meus primos, Rafael, Victor, Maria Luiza e em especial ao meu primo que é quase um irmão pra mim, Leonardo.

Por fim, agradeço a todos os cantores que me ajudaram a escrever o meu TCC, Manoel Gomes (Blue Pen), Juliette.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

"Depois da pólvora, não tem cabuloso"

- Ice Blue.

RESUMO

Neste trabalho, caracterizamos e modificamos etiquetas (“tags”) de identificação por rádio frequência (*radio frequency identification, RFID*) para detectarmos compostos nitrogenados. Foram utilizadas tags passivas comerciais acopladas com sensores de filmes finos manipulados no laboratório da universidade estadual paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Foram produzidos eletrodos interdigitados por pulverização catódica (*RF sputtering*), os quais foram depositados por drop casting com uma solução de nanotubos de carbono, 1,3-diclorobenzeno e poli-4-vinilpiridina (P4VP) com a finalidade de demonstrar uma resposta diferenciada quando o mesmo for exposto ao gás de amônio. Os eletrodos foram acoplados às tags sem fio para a tentativa de produzir um sensor sem fio que pode ser lido por celulares com tecnologia near-field communication (NFC). As tags foram caracterizadas e testadas com o sensor em diversas frequências utilizando um sistema de detecção sem-fio por rádio frequência na faixa de operação das tags (em torno de 13,56 MHz). Foram realizados testes de espectroscopia de impedância dos eletrodos, para determinar a sua variação de impedância real quando exposto ao gás de amônio, tanto os testes de frequências das tags acopladas nos eletrodos antes e após a exposição ao volátil. O resultados indica uma variação considerável na impedância dos eletrodos, o que indica a presença do analito. A tecnologia apresentada neste trabalho demonstra uma forma barata e simples de se detectar compostos nitrogenados.

Palavras-chave: Etiquetas de identificação por rádio frequência; Comunicação sem-fio; Compostos orgânicos voláteis; Comunicação de campo próximo.

ABSTRACT

In this work, we characterized and modified radio frequency identification (RFID) tags to detect nitrogenous compounds. Commercial passive tags were used, coupled with thin film sensors fabricated in the laboratory of the university “Júlio de Mesquita Filho”. Interdigitated electrodes were produced via RF sputtering, onto which a solution of carbon nanotubes, 1,3-dichlorobenzene and poly-4-vinylpyridine (P4VP) was drop-cast to demonstrate a differentiated response when exposed to ammonia gas. These electrodes were integrated with wireless tags in an attempt to create a wireless sensor readable by near-field communication (NFC) enabled smartphones. The tags were characterized and tested at various frequencies using a radio frequency wireless detection system operating at around 13.56 MHz, the tag's operational frequency range. Impedance spectroscopy tests were conducted on the electrodes to determine their real impedance variation upon exposure to ammonia gas, both before and after exposure. The results showed a significant variation in electrode impedance and tag signal, indicating the presence of the analyte without the need for wired connections. The technology presented in this work demonstrates a cost-effective and straightforward method for detecting volatile nitrogen compounds.

Keywords: Radio Frequency Identification (RFID) tags; Wireless communication; Volatile organic compounds (VOC's); Near-field communication.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
	2.1 - Tecnologia RFID	12
	2.2 - Sensores químico-resistivos	15
	2.2.1- Princípio de funcionamento dos sensores químico-resistivos	15
	2.2.2- Materiais utilizados em sensores químico-resistivos	16
	2.3 - Tecnologia RFID na área de sensores	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
	3.1 - Tratamento sobre as etiquetas RFID	20
	3.2 - Eletrodos interdigitados	23
	3.3 - Camada ativa do eletrodo com base em filmes finos	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
	4.1 - Caracterização dos sinais das etiquetas de RFID	27
	4.2 - Respostas dos filmes por espectroscopia de impedância	31
	4.3 - Resposta da camada ativa em exposição ao gás de amônia	34
	4.4 - Acoplamento dos sensores com as etiquetas RFID	37
5	CONCLUSÃO	39
6	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	40

1 INTRODUÇÃO

A comunicação sem fio tem crescido significativamente devido à popularização da internet e outras tecnologias digitais, além do aumento no uso diário de smartphones e tablets. Ela pode ocorrer em curtas, médias e longas distâncias, sendo analógica ou digital, e variando em densidade e velocidade de transmissão de dados. As frequências mais comuns são rádio (RF) e micro-ondas para longo alcance, enquanto o infravermelho (IR) é usado em comunicações de curto alcance com acoplamento óptico entre emissor e receptor.

A tecnologia RF tem sido recentemente aplicada em sensores sem fio, mas enfrenta limitações como falta de especificação do produto analisado, necessidade de equipamentos não portáteis e especialização exigida para operá-los. A comunicação por campo próximo (Near Field Communication - NFC) representa uma inovação significativa ao tornar acessível a tecnologia RFID em dispositivos de uso cotidiano, possibilitando sua aplicação prática de maneira mais simples e conveniente, ela utiliza a interface e protocolo baseados em RFID na faixa de alta frequência. Uma característica chave do NFC é sua capacidade de complementar diversas tecnologias sem fio, utilizando parâmetros e elementos de padrões existentes, permitindo a comunicação com dispositivos ativos ou passivos utilizando o mesmo protocolo RFID. Por exemplo, smartphones podem usar NFC para pagamentos bancários ou transferências de dados entre si (dispositivo ativo), ou para ler/escrever em tags RFID HF (dispositivo passivo). O NFC tem impulsionado várias aplicações como chaves eletrônicas, identificação e compartilhamento de informações, com potencial significativo para crescer em comunicações de curto alcance.

Além das aplicações comerciais cotidianas, a tecnologia RFID está sendo explorada em novas áreas, incluindo sensores químicos baseados em etiquetas RFID modificadas. Esses sensores utilizam materiais funcionalizados para detectar e identificar compostos químicos através do sinal analógico de reflexão de RF, requerendo equipamentos como analisadores de rede para medição. Atualmente, os leitores/transceptores RFID na faixa de HF são acessíveis e a funcionalidade NFC está presente na maioria dos smartphones.

Desenvolver etiquetas RFID para detecção de compostos químicos que possam ser lidas por smartphones representa um avanço significativo, expandindo seu uso para aplicações além dos laboratórios. As etiquetas RFID podem ser combinadas com sensores eletroquímicos para detectar compostos nitrogenados, que são de grande interesse no monitoramento de indústrias como a de fertilizantes ou de criação animal. A variação da resistência elétrica desse compósito, integrado ao circuito eletrônico da etiqueta RFID HF, provoca mudanças na frequência e na amplitude do sinal de saída da tag.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo, apresentaremos os detalhes da tecnologia RFID, o que são os sensores químio-resistivos, assim como os materiais utilizados na produção deles, e também como eles podem ser utilizados como unidades sensoriais das tags.

2.1 - Tecnologia RFID

No campo de comunicação de rádio frequência, as etiquetas (tags) RFID têm atraído bastante atenção, pois são de baixo custo e facilmente modificáveis. Tags RFID são classificadas principalmente pelo tipo de fonte de alimentação que utilizam. Tags ativas são alimentadas por uma bateria ou outra fonte de energia que mantém o microchip capaz de emitir sinais digitais pulsados periodicamente, contendo os dados armazenados no chip. Esses sinais são enviados para o transceptor [1, 2].

Por outro lado, etiquetas semi-passivas possuem uma pequena bateria interna, mas o microchip é ativado apenas quando recebe uma solicitação de comunicação do transceptor. Isso permite economizar energia e faz com que o dispositivo seja menor, mais econômico e tenha uma vida útil mais longa do que uma tag ativa [1, 3].

Por fim, as tags passivas não requerem bateria, utilizando a energia da radiofrequência enviada pelo transceptor para ativar o chip. Isso as torna uma opção simplificada, de menor custo e tamanho reduzido para a tecnologia RFID. No entanto, para receber energia suficiente, elas necessitam de uma exposição maior à RF emitida pelo transceptor e podem ter mais interferência entre tags. Além disso, tags passivas não são ideais para comunicações a distâncias maiores que alguns centímetros. Devido a essas características, elas são preferidas em operações financeiras como o pagamento por aproximação, proporcionando uma forma segura de comunicação [3, 4, 5].

Equipamentos que podem ler etiquetas RFID emitem uma solicitação de comunicação através de uma antena transmissora de radiofrequência, que é recebida por uma antena na etiqueta. O chip na tag decodifica esse sinal, estabelecendo um protocolo de comunicação digital. Esse processo é semelhante à comunicação em smartphones equipados com NFC (*near field*

communication - comunicação de campo próximo), amplamente usados em pagamentos eletrônicos por aproximação. Após estabelecer a conexão, as informações armazenadas no chip da tag são retransmitidas pela antena para o equipamento de leitura.

A maioria das aplicações RFID utiliza três principais bandas de frequência de RF: baixa frequência (30 kHz - 300 kHz), alta frequência (3 MHz - 30 MHz) e frequência ultra alta (300 MHz - 3 GHz), que inclui parte da faixa de microondas do espectro de RF. A Figura 2.1 denomina a banda de frequência em que operam [1].

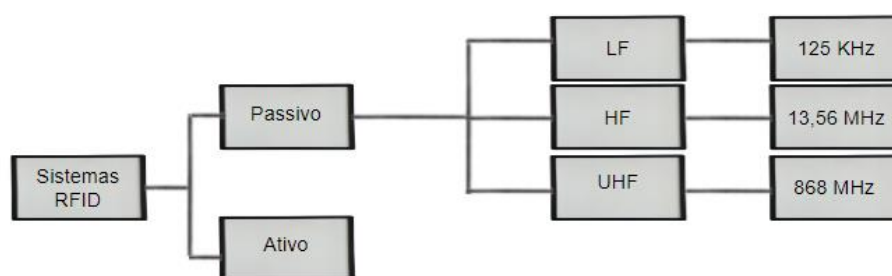


Figura 2.1: Nomenclatura e frequência de operação de tag de RFID.

As tags RFID de baixa frequência passivas geralmente funcionam entre 120 e 130 kHz e são projetadas para operar em condições desafiadoras, como proximidade a metais, líquidos e sujeira. Elas são frequentemente utilizadas na identificação de animais, gerenciamento de lavanderia e sistemas de prevenção de roubo de veículos. Porém, elas operam em distâncias muito curtas (cerca de 10 cm) [1].

As tags RFID de alta frequência operam em uma faixa de frequência estreita, centrada em 13,56 MHz, designada internacionalmente para aplicações industriais, científicas e médicas. Essas *tags* tem um alcance de leitura curto (0,1 - 1 m). Elas são amplamente utilizadas em controle de acesso a áreas restritas, cartões de pagamento sem contato, crachás de identificação e sistemas de rastreamento de ativos [1].

Para aplicações que requerem alcances maiores (1 – 12 m), como rastreamento de itens em lojas e gerenciamento da cadeia de suprimentos, recomenda-se o uso de etiquetas de ultra alta frequência RFID. Essas tags

operam nas bandas de 865 – 868 MHz (padrão europeu) e 902 – 928 MHz (padrão dos EUA e Canadá), oferecendo baixo custo de produção (para tags passivas) e altas taxas de transferência de dados. Apesar dessas vantagens, as tags UHF apresentam a desvantagem de sofrer interferência quando próximas a metais ou líquidos. Além disso, os transceptores UHF costumam ser mais caros do que os leitores de tags LF e HF, e podem causar interferência em equipamentos eletrônicos altamente sensíveis, o que os torna inadequados para aplicações médicas [1,6].

As aplicações de identificação de frota e pedágio eletrônico frequentemente utilizam etiquetas RFID ativas ou semi passivas operando na banda de 2,45 GHz (micro-ondas). Embora ofereçam um alcance de leitura consideravelmente maior (de até 100 m), essas etiquetas requerem baterias ou fontes de alimentação internas. Além disso, há o risco de interferência com outros padrões de comunicação [1, 6].

Em particular, a comunicação por campo próximo (Near Field Communication - NFC), desenvolvida inicialmente pela Sony e pela Philips, é uma tecnologia baseada em RFID na faixa de alta frequência. Essa tecnologia permite a comunicação sem fio entre dispositivos que estão a uma distância de até 4 centímetros, possibilitando o compartilhamento de informações a uma taxa máxima de 424 kbps [1, 7].

O circuito de uma tag é composto principalmente por três componentes: um indutor (antena) e um capacitor que definem a frequência de ressonância da tag e um chip, que é um circuito RC. Embora a antena possa ressoar sem o chip, ela não funcionará em sistemas com tecnologia NFC sem ele, pois o chip é essencial para o estabelecimento do protocolo de comunicação, o armazenamento de dados e a identificação da tag [6, 8].

Conhecendo o valor da capacitância (C) e da indutância (L), podemos calcular a frequência de ressonância (em Hz) usando a Equação 2.1.

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (2.1)$$

Embora a tecnologia de RF tenha sido recentemente aplicada em sensores sem fio, as abordagens atuais apresentam várias limitações, como a

falta de especificação detalhada para o produto em análise, a necessidade de equipamentos não portáteis e dedicados, e a exigência de mão de obra especializada para operar esses dispositivos.

2.2 - Sensores químio-resistivos

Sensores químio-resistivos operam com base na alteração da resistência elétrica de um material sensor quando exposto a um ambiente contendo o analito (geralmente gases ou vapores). A interação entre as moléculas do gás-alvo e o material sensor provoca mudanças nas propriedades elétricas do sensor, que podem ser medidas para detectar e quantificar a presença do gás. Essa detecção se baseia em vários mecanismos físicos e químicos que variam de acordo com o tipo de material sensor utilizado.

A interação entre as moléculas de gás e a superfície do material sensor também pode levar à modulação das bandas de condução e valência do material. Em semicondutores, a posição da banda de condução pode ser afetada pela adsorção de espécies químicas, o que altera a energia necessária para que os elétrons sejam excitados para a banda de condução. Esta modulação das bandas altera diretamente a resistividade do material sensor, que é então medida como a resposta do sensor.

A seletividade de um sensor químico resistivo, ou sua capacidade de distinguir entre diferentes gases, é outro aspecto fundamental. A seletividade pode ser melhorada através da modificação da superfície do material sensor com dopantes ou catalisadores que promovem reações específicas com o gás alvo. Outra abordagem envolve o uso de matrizes de sensores (arrays) com diferentes materiais sensores, cujas respostas combinadas podem ser analisadas para identificar e quantificar múltiplos gases em uma amostra complexa.

2.2.1- Princípio de funcionamento dos sensores químio-resistivos

O princípio básico do funcionamento dos sensores químio-resistivos envolve a adsorção de moléculas de gás na superfície do material sensor. Quando um gás se adsorve na superfície de um material semicondutor, como óxidos metálicos, ocorre uma transferência de carga entre o gás e o material

sensor. Essa transferência de carga altera a densidade de portadores de carga (elétrons ou buracos) no material, o que resulta em uma mudança na resistência elétrica do sensor [9, 10, 11].

A sensibilidade dos sensores é altamente dependente das propriedades da superfície do material sensor. Nanomateriais, como nanofios, nanotubos e nanopartículas, são especialmente eficazes em sensores quimio resistivos devido à sua alta área superficial em relação ao volume. Esta alta área superficial proporciona mais sítios ativos para a adsorção de moléculas de gás, o que aumenta a sensibilidade do sensor [12, 13].

Além disso, o tamanho dos grãos do material sensor também desempenha um papel crucial. Em sensores de óxidos metálicos, quando o tamanho dos grãos é comparável à espessura da camada de depleção de elétrons na superfície do grão, a modificação da resistência elétrica causada pela adsorção de gás é maximizada. Isso ocorre porque, em grãos menores, uma proporção significativa do volume total do material sensor é influenciada pelas reações de superfície, amplificando a resposta do sensor.

2.2.2- Materiais utilizados em sensores quimio-resistivos

A escolha do material sensor é crucial para o desempenho dos sensores quimio resistivos, pois a interação entre o material e as moléculas de gás determina a sensibilidade, seletividade, tempo de resposta e durabilidade do sensor.

Os óxidos metálicos semicondutores são os materiais mais comuns em sensores devido à sua alta sensibilidade e robustez. Estes materiais são particularmente eficazes na detecção de gases redutores e oxidantes. Entre os óxidos metálicos semicondutores mais estudados estão o dióxido de estanho (SnO_2), óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio (TiO_2), óxido de ferro (Fe_2O_3), e óxido de níquel (NiO).

O SnO_2 é um dos materiais mais populares devido à sua alta sensibilidade e estabilidade térmica. Ele é comumente utilizado na detecção de gases. A resposta dele ocorre quando moléculas de gás reagem com o oxigênio adsorvido na superfície do sensor, resultando na modificação da resistência elétrica. A dopagem com metais nobres, como paládio (Pd) ou

platina (Pt), pode melhorar a seletividade e reduzir o tempo de resposta, especialmente para gases específicos. [11, 14]

O ZnO é outro óxido semicondutor amplamente utilizado, conhecido por sua alta sensibilidade a gases como hidrogênio e amônia. O ZnO também possui uma bandgap larga, o que o torna adequado para operar em altas temperaturas, com respostas rápidas e alta estabilidade. Estudos têm mostrado que a nanoestruturação pode melhorar sua sensibilidade devido ao aumento da área superficial e a maior eficiência de interação com os gases [15].

O TiO₂ é altamente utilizado em sensores para detecção de gases oxidantes. Sua sensibilidade pode ser aumentada por defeitos na superfície ou pela combinação com outros materiais, como o óxido de estanho. O TiO₂ também apresenta boa resistência química e é adequado para operação em ambientes severos [16].

Já os polímeros condutores, como a polianilina (PANI), polipirrol (PPy) e politiofeno (PTh), oferecem vantagens significativas como materiais sensores devido à sua flexibilidade, facilidade de processamento e operação em temperatura ambiente. Esses materiais são capazes de detectar gases por meio de interações físicas ou químicas que alteram a condutividade do polímero [17, 18].

Por fim, os nanomateriais como nanotubos de carbono (CNTs), grafeno e nanofios metálicos têm atraído uma grande atenção devido às suas propriedades elétricas, alta área superficial e capacidade de resposta rápida. Esses materiais são especialmente adequados para detecção de gases em concentrações muito baixas, tornando-os ideais para aplicações sensíveis e de alta precisão.

Os nanotubos de carbono (CNT) são uma estrutura cilíndrica oca composta exclusivamente por átomos de carbono organizados em um arranjo hexagonal, onde cada átomo de carbono compartilha ligações covalentes sp² com três átomos vizinhos. Essas estruturas são fechadas e relativamente estáveis, permitindo o transporte eficiente de elétrons e buracos ao longo do eixo do tubo. Os nanotubos de carbono podem apresentar-se como nanotubos de parede única (SWCNT) ou com múltiplas paredes concêntricas (MWCNT),

conforme exemplificado na Figuras 2.2. Os nanotubos de carbono podem ser concebidos como uma estrutura "enrolada" de grafeno [19, 20].

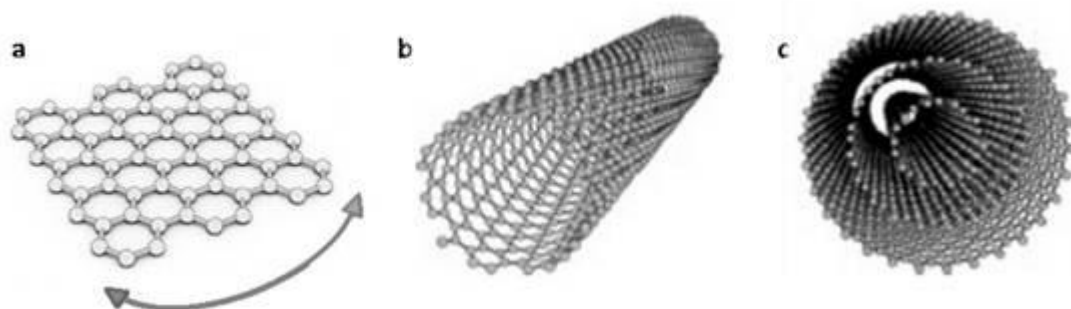


Figura 2.2: a) estrutura molecular do grafeno. b) Nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT); c) Nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNT). Fonte: [21]

O grafeno, um material composto por uma única camada de átomos de carbono, oferece alta mobilidade de portadores de carga, alta área superficial e boa estabilidade química, o que o torna promissor para aplicações em sensores de gás. A capacidade de modificar quimicamente a superfície do grafeno permite ajustar sua seletividade, e sua excepcional condutividade elétrica torna possível detectar concentrações muito baixas de gases [20, 22].

A combinação de diferentes materiais sensores pode levar à criação de estruturas híbridas ou compostas que aproveitam as vantagens de cada componente. Essas combinações podem melhorar significativamente a sensibilidade, seletividade e tempo de resposta dos sensores. Um exemplo de estrutura híbrida envolve a combinação de óxidos metálicos com polímeros condutores. Esses compósitos podem oferecer uma sensibilidade melhorada, além de proporcionar a flexibilidade dos polímeros com a robustez e estabilidade térmica dos metais. Tais compósitos têm sido explorados para a detecção de gases como metano, propano e amônia, mostrando respostas rápidas e elevada estabilidade [23].

Outro exemplo de estrutura híbrida envolve o uso de nanocompósitos de grafeno com os óxidos metálicos, como ZnO ou SnO₂, tem mostrado resultados promissores na detecção de gases tóxicos e inflamáveis. Os compostos baseados em carbono melhoram a condutividade elétrica e a sensibilidade do sensor, enquanto os metais contribuem para a seletividade.

Esses compósitos são uma área ativa de pesquisa para sensores de gás com aplicação em ambientes industriais e monitoramento ambiental [24].

2.3 - Tecnologia RFID na área de sensores

Sensores são dispositivos essenciais em uma vasta gama de aplicações tecnológicas, desempenhando um papel fundamental na coleta de dados do ambiente físico e na conversão desses dados em sinais que podem ser interpretados por sistemas eletrônicos. Eles são projetados para detectar variações em grandezas físicas, como temperatura, pressão, luminosidade, entre outras, e traduzir essas variações em informações que podem ser processadas e analisadas para diversas finalidades [25]. Dentre os diversos tipos, os sensores eletroquímicos se destacam por sua capacidade de medir a concentração de espécies químicas em uma solução, sendo amplamente utilizados em áreas como a biomedicina, a indústria alimentícia, o controle ambiental e a segurança. Esses sensores operam através da conversão de um sinal químico em um sinal elétrico, o que permite a detecção e quantificação precisa de íons, moléculas orgânicas e gases. [26, 27]

A integração de sensores eletroquímicos com tecnologias de comunicação, como a Identificação por Radiofrequência (RFID), representa um avanço significativo na área de monitoramento remoto e em tempo real. A tecnologia RFID, amplamente utilizada para rastreamento e identificação automática de objetos, pode ser combinada com sensores eletroquímicos para criar sistemas inteligentes capazes de detectar mudanças químicas e transmitir essas informações sem a necessidade de fios [28].

Essa combinação permite a criação de dispositivos autônomos que podem ser aplicados em ambientes de difícil acesso ou onde o monitoramento contínuo é essencial, como em sistemas de segurança alimentar, controle ambiental e monitoramento de saúde. Por exemplo, sensores eletroquímicos integrados com RFID podem ser usados para monitorar a qualidade do ar, detectar contaminantes em alimentos ou até mesmo rastrear parâmetros bioquímicos em pacientes de maneira não invasiva.

A sinergia entre sensores eletroquímicos e RFID possibilita o desenvolvimento de redes de sensores distribuídos, onde as informações coletadas por múltiplos sensores são transmitidas para um sistema central de

forma eficiente e em tempo real. Isso não só amplia a capacidade de monitoramento e resposta em diversas aplicações, mas também facilita a coleta de grandes volumes de dados, que podem ser analisados para detectar padrões e prever eventos críticos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo, apresentaremos os detalhes das etiquetas RFID comerciais adaptadas para o uso como sensores, assim como os materiais utilizados na produção dos eletrodos interdigitados, e na camada ativa dos filmes de materiais semicondutores utilizados como unidades sensoriais das tags.

3.1 - Tratamento sobre as etiquetas RFID

Como mencionado anteriormente, há principalmente dois tipos de tag RFID: ativas (ou semi passivas) e passivas. Tags ativas contêm um circuito eletrônico alimentado por bateria para emitir o sinal. Já as passivas operam sem bateria, utilizando a energia proveniente da radiação eletromagnética emitida pelo leitor para se comunicar com o chip, por conta disso, são sistemas mais baratos. A imagem a seguir mostra um exemplo de diversos modelos de tags RFID passivas de alta frequência.

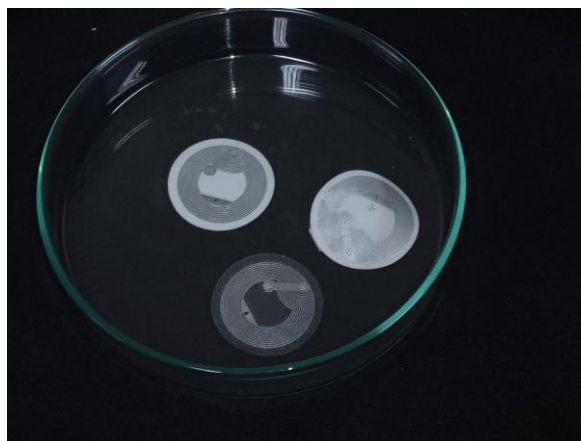


Figura 3.1: Foto de tags de RFID passivas de alta frequência.

Neste estudo, foram utilizadas principalmente tags RFID passivas operando na faixa de alta frequência (HF), com a banda centralizada em 13,56 MHz.

Para a coleta de dados com as antenas, é de suma importância analisar o coeficiente de reflexão, a sua intensidade e a sua frequência de ressonância. Portanto, foi utilizado um sistema de uma ponte de reflexão de RF não comercial, para analisar a frequência de ressonância utilizando uma única antena, esse mesmo circuito também possibilita a comunicação de escrita e leitura da tag. Esta ponte funciona conectado a um gerador de alta frequência, o uso da ponte se inicia com a calibração. Obteremos o nível do detector (V_0), em seguida, a tag deve ser aproximada do sensor, assim é registrado novamente o nível do detector em volts (V_f).

A diferença entre as duas tensões elétricas é denominada perda de retorno. A relação V_0/V_f representa o coeficiente de reflexão de tensão, comumente denotado por Γ . A perda de retorno está relacionada conforme a Equação 3.1 abaixo.

$$RL = -20 * \log(\Gamma) \quad (3.1)$$

Onde RL é o coeficiente de reflexão em decibéis (dB). Esta atenuação ocorre na frequência de ressonância, quando a tag entra em operação. O sinal negativo é por conta de ser uma atenuação, e o valor 20 é por conta de ser uma variação de grandeza de 10, e multiplicado por 2 pois a tensão é lida ao quadrado.

É necessário um gerador capaz de realizar uma varredura de frequência em torno do valor de atividade da tag. Para esta função, utilizamos o gerador interno de um amplificador síncrono (lock-in) de alta frequência, modelo SR 844 da Stanford. Além de fornecer a RF de excitação, este equipamento também foi empregado na detecção dos sinais, possuindo uma ampla faixa dinâmica de até 120 dB. O amplificador lock-in possibilita a detecção de sinais extremamente baixos (até na faixa de nV), utilizando o princípio de filtragem por faixa de frequência. Os amplificadores lock-in analógicos empregavam o princípio de ressonância ao dividir o sinal de entrada em duas componentes defasadas de 90 graus, que eram então comparadas com o sinal de entrada. Já os amplificadores lock-in mais modernos realizam essa função de forma digital, aplicando uma transformada de Fourier às duas componentes do sinal para obter as informações de amplitude e fase. Essa técnica possibilita a

detecção de sinais com amplitudes com diversas ordens de magnitude menores que as de outras fontes de ruído aleatório, algo que não seria viável com técnicas de aquisição de sinais em corrente contínua.

Com a montagem do aparato de medição concluída e o software estabelecendo comunicação com o Lock-In via GPIB, procede-se à extração da linha de calibração do sistema conforme descrito anteriormente. A linha de calibração é obtida sem a presença da tag, o software realiza uma varredura em alta frequência, registrando a tensão eficaz para cada ponto. Após a obtenção da linha de calibração, a tag é posicionada sobre a antena e o software executa outra varredura com os mesmos valores de alta frequência, salvando os novos valores de tensão eficaz para cada ponto, em seguida, calcula-se o coeficiente de reflexão (em decibéis).

Para melhorar a análise e a conexão da tag com o eletrodo, realizamos modificações para facilitar a conexão dos terminais da tag aos fios. A tag foi montada sobre uma placa de plástico, cada terminal foi revestido com uma pequena quantidade de tinta prata. Em seguida, foram instalados conectores nos terminais, junto com uma contenção feita de resina para proporcionar uma estrutura mais robusta, aumentando a precisão nos testes e a durabilidade do dispositivo. A figura 3.2 ilustra a tag modificada.

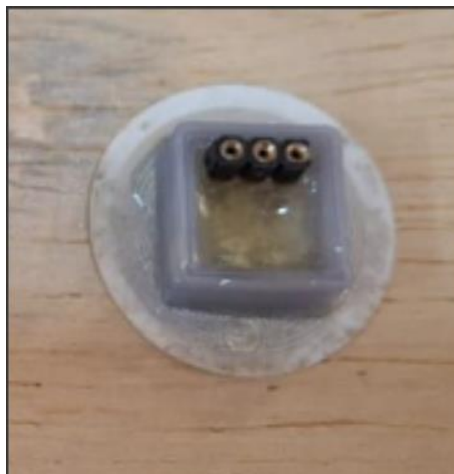


Figura 3.2: Tag modificada para fácil acesso aos terminais..

3.2 - Eletrodos interdigitados

Os eletrodos interdigitados foram fabricados com o objetivo de servirem como base para um sensor de compostos orgânicos voláteis. Eles foram sintetizados no laboratório da UNESP (universidade estadual paulista “Júlio de

Mesquita Filho”) através do processo de pulverização catódica por radiofrequência (RF sputtering) e por evaporação de metais via evaporadora térmica. O processo de fabricação iniciou-se com a limpeza tradicional de uma placa de vidro de microscópio, utilizando sabão comum e água destilada. Em seguida, a placa foi submetida a um banho de ultrassom por 15 minutos em uma solução de detergente alcalino e água destilada, seguido pelo mesmo procedimento utilizando álcool etílico. O substrato foi seco com ar comprimido entre cada etapa do processo.

Após a limpeza do substrato, foi aplicada uma camada de uma solução de HPC em água (200 mg/ml) através de uma máscara de serigrafia com o padrão negativo dos eletrodos que possuem a geometria que pode ser observada na Figura 3.3.

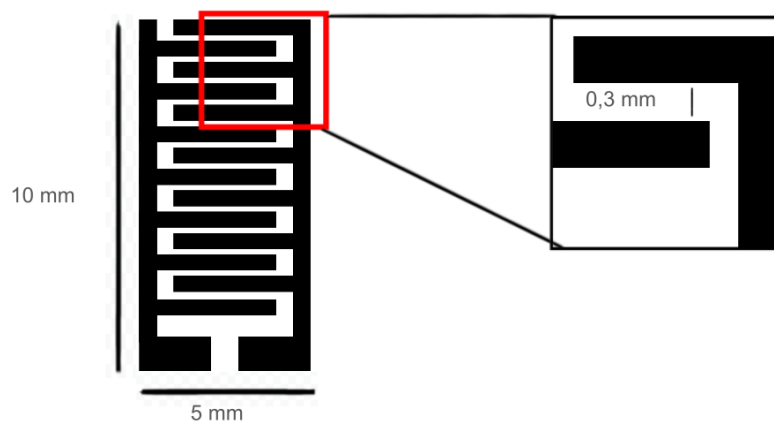


Figura 3.3: Esquema da geometria dos eletrodos interdigitados.

Após todas as etapas de preparação, os eletrodos foram submetidos ao processo de sputtering, que envolve o bombardeamento iônico de um alvo (catodo da descarga) e a deposição do material pulverizado. Primeiramente, foi aplicada uma camada de cromo com espessura de 20 nm, seguida por uma camada de alumínio com espessura de 200 nm. Os eletrodos resultantes podem ser observados na Figura 3.4.

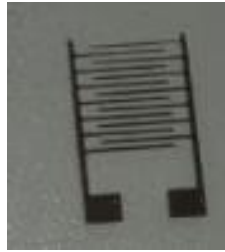


Figura 3.4: Eletrodos interdigitados feitos sobre o substrato de vidro pelo método de sputtering.

Os eletrodos fabricados utilizando a técnica de evaporação foram confeccionados com o auxílio de máscaras de deposição, sobre os quais foi depositada uma camada de alumínio com espessura de 200 nm. Um dos principais benefícios dessa técnica de evaporação é a alta resolução obtida, que supera significativamente outras metodologias e permite que o processo seja realizado de maneira relativamente mais rápida, porém, os eletrodos ficam menos robustos. A nova configuração dos eletrodos resultantes pode ser visualizada na Figura 3.5.



Figura 3.5: Eletrodo interdigitado feito sobre o substrato de vidro pelo método de evaporação térmica.

Os eletrodos foram reforçados para aumentar sua robustez e facilitar o acesso aos terminais. Para isso, uma pequena quantidade de tinta prata foi aplicada em cada terminal, seguida pela aplicação de resina epóxi para garantir a fixação adequada dos fios. A imagem do eletrodo modificado pode ser vista na Figura 3.6 abaixo.

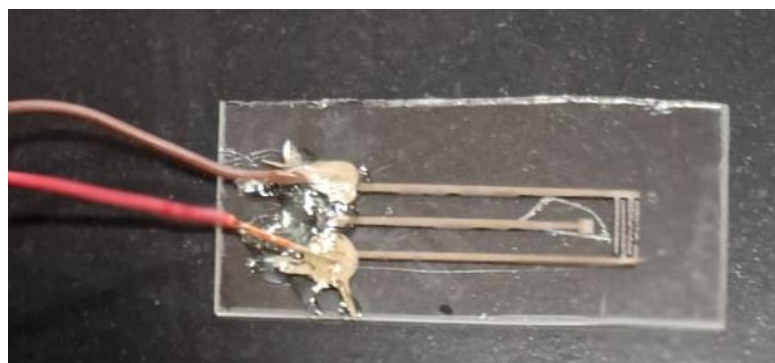


Figura 3.6: Eletrodo interdigitado modificado.

3.3 - Camada ativa do eletrodo com base em filmes finos

A camada ativa do sensor é composta por nanotubos de carbono de paredes únicas, os quais foram aplicados em uma solução de 1-3-diclorobenzeno para facilitar sua deposição sobre o eletrodo. Além disso, foi preparada uma solução contendo o polímero poli(4-vinilpiridina) com diclorobenzeno, visando facilitar a suspensão dos nanotubos na solução. Por fim, também foi utilizado uma solução de ZnO suspensa em água para haver uma modificação na resposta do sensor em diversos parâmetros, como na capacitância e na impedância tanto real, quanto imaginária. Os filmes foram depositados pelo método de *drop casting*.

As soluções produzidas variando a quantidade dos materiais citados acima foi aplicada no eletrodo através do método de drop casting, onde gotas de 20 µl foram depositadas sobre o substrato. Após a aplicação, a amostra foi submetida a uma secagem a 60°C em estufa por 12 horas para a camada ser composta apenas dos nanotubos e P4VP e ZnO. Foram depositadas diferentes concentrações em cada eletrodo produzido. Os filmes foram caracterizados utilizando o método de espectroscopia de impedância.

A espectroscopia de impedância é uma técnica analítica amplamente utilizada para estudar as propriedades elétricas de materiais e dispositivos, especialmente aqueles que exibem comportamento eletroquímico. No contexto do analisador de impedância Solartron SI-1260, esse método é utilizado para obter informações detalhadas sobre a resposta de um sistema quando submetido a um campo elétrico alternado.

O Solartron SI-1260 é um analisador de impedância de alta precisão que permite a medição da resposta em frequência de um sistema em uma ampla faixa de frequências, desde milihertz até megahertz. O instrumento aplica um sinal de excitação de pequena amplitude ao sistema em estudo e mede a resposta resultante, permitindo a determinação de parâmetros como resistência, capacitância e admitância.

Na prática, o método de espectroscopia de impedância utilizando a Solartron SI-1260 envolve a realização de uma série de medições de impedância em diferentes frequências. Esses dados são então analisados para

identificar as características do sistema, como o comportamento de transporte de íons, as reações de eletrodos, ou as propriedades dielétricas e condutivas. Essa análise permite compreender melhor os processos físico-químicos que ocorrem dentro do material ou dispositivo estudado, facilitando o desenvolvimento de novas tecnologias e a otimização de sistemas existentes.

Para a realização do experimento, uma atmosfera de amônia foi simulada utilizando um becker selado com uma tampa impressa em uma impressora 3D, também foram inseridos 2 fios para um fácil acesso aos eletrodos para a espectroscopia de impedância. A imagem do becker com a tampa pode ser observado na Figura 3.7.



Figura 3.6: Becker com tampa feita por impressora 3D.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta etapa do trabalho, serão discutidos os resultados obtidos. Utilizaremos as técnicas de caracterização que foram discutidas nos itens anteriores.

4.1 - Caracterização dos sinais das etiquetas de RFID

As tags utilizadas no estudo são baseadas em um sistema LC que responde à radiofrequência de ressonância correspondente. Espera-se que a intensidade de atenuação do sinal caia na presença de resistências baixas conectadas nos terminais da etiqueta, e que um aumento na resistência resulte em uma atenuação cada vez maior. Adicionalmente, pretende-se que a resposta da tag seja eficaz na maior distância possível, permitindo a realização de medições em condições controladas.

Foram realizados testes com as tags desprovidas de eletrodos para determinar a atenuação máxima em função da resistência conectada na etiqueta. Foram avaliadas três tags semelhantes, sendo a primeira e a segunda teoricamente idênticas, exceto pelo lote de aquisição, e a terceira possuindo a característica adicional de resistência a líquidos e transparência. Diversas tags comerciais foram adquiridas para os testes.

Os primeiros testes foram realizados com as tags feitas sobre o papel do primeiro e segundo. A análise envolveu a avaliação da resposta da tag a diferentes níveis de resistência parasita, onde a atenuação representa a intensidade do sinal. Espera-se que a atenuação seja máxima com alta resistência parasita, e que a intensidade do sinal de retorno diminua à medida que a resistência é reduzida. Dessa forma, o sensor pode potencialmente quantificar a concentração de um composto com base na atenuação do sinal. Além disso, é desejável obter o sinal mais forte possível em qualquer condição de distância, uma vez que isso amplia as aplicações do sensor no controle ambiental. Os gráficos a seguir ilustram os resultados obtidos.

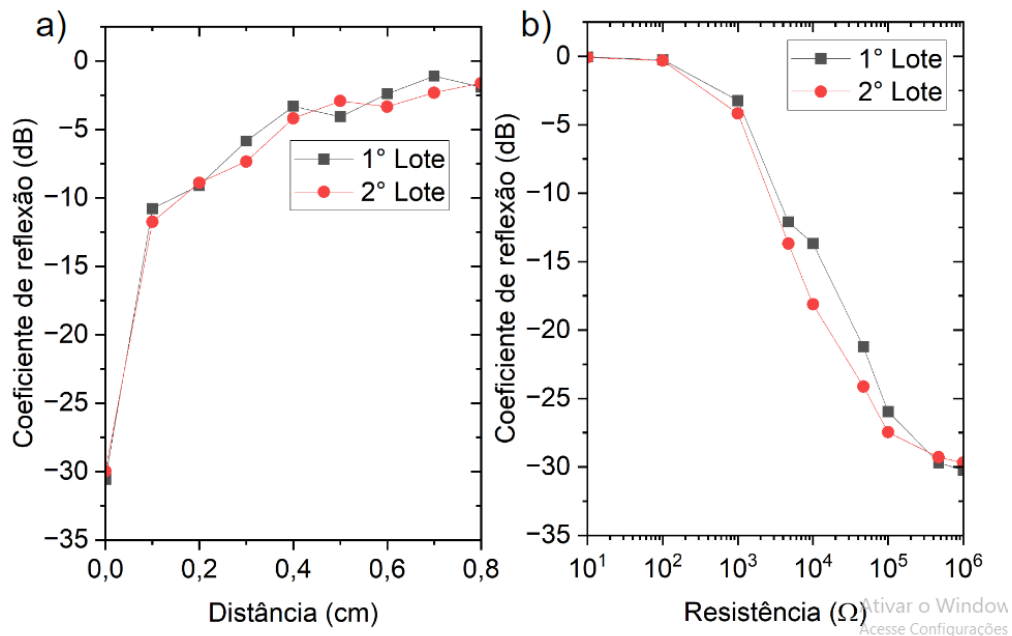


Figura 4.1: Resultados referentes as tags de papel 1° e 2° lote. a) - Gráfico da atenuação máxima em função da distância. b) - Gráfico da atenuação máxima em função da resistência.

Os resultados obtidos com as tags de papel demonstram uma atenuação em função da distância. Este teste é fundamental para avaliar a capacidade da tag de operar em ambientes diversos, mesmo quando o sensor não está diretamente presente no mesmo local. Por exemplo, a etiqueta pode ser colocada dentro de um becker e ainda fornecer resultados satisfatórios, com a tag mantendo uma resposta adequada a uma distância de quase 5 mm. Essa característica amplia significativamente as possibilidades de aplicação do estudo em diferentes ambientes, se necessário. A capacidade de manter a detecção de compostos voláteis em condições variadas e potencialmente desafiadoras será de extrema importância para o avanço da tecnologia.

Outro experimento crucial foi a análise das respostas consistentes a diferentes níveis de resistência parasita, conforme ilustrado na Figura 4.1 b. A variação significativa do sinal em função da resistência em paralelo com o chip da tag demonstra uma performance promissora. Notavelmente, a tag apresentou uma ampla faixa de variação de sinais de retorno em função das resistências, entre 1 k Ω e 400 k Ω houve grande variação do sinal de atenuação. Este fato nos permite a criação de um sensor com resistência ajustável e maior flexibilidade na concepção de sensores quimicamente ativos. Essa característica será fundamental para a futura integração de eletrodos interdigitados na detecção de compostos voláteis. A ampla variação observada sugere a viabilidade de desenvolver um sensor capaz de quantificar com precisão a concentração do composto alvo.

Embora ambas as tags fossem teoricamente idênticas, a tag do segundo lote apresentou maior dificuldade de manipulação. Isso se deve ao fato de que a cola que reveste os terminais é mais difícil de ser trabalhada, tornando o acoplamento com o eletrodo interdigitado mais desafiador. Esse aspecto deve ser levado em consideração ao selecionar o objeto de estudo. Apesar das dificuldades no acesso aos terminais da tag, os resultados obtidos foram muito similares aos da primeira tag testada.

Também foi testada a tag transparente, que gerou dados irregulares e inferiores em comparação com as outras tags. Observou-se uma quantidade significativa de ruído entre as diferentes resistências parasitas, e o sinal obtido foi consideravelmente mais fraco do que o registrado nas tags anteriores, conforme ilustrado na Figura 4.2.

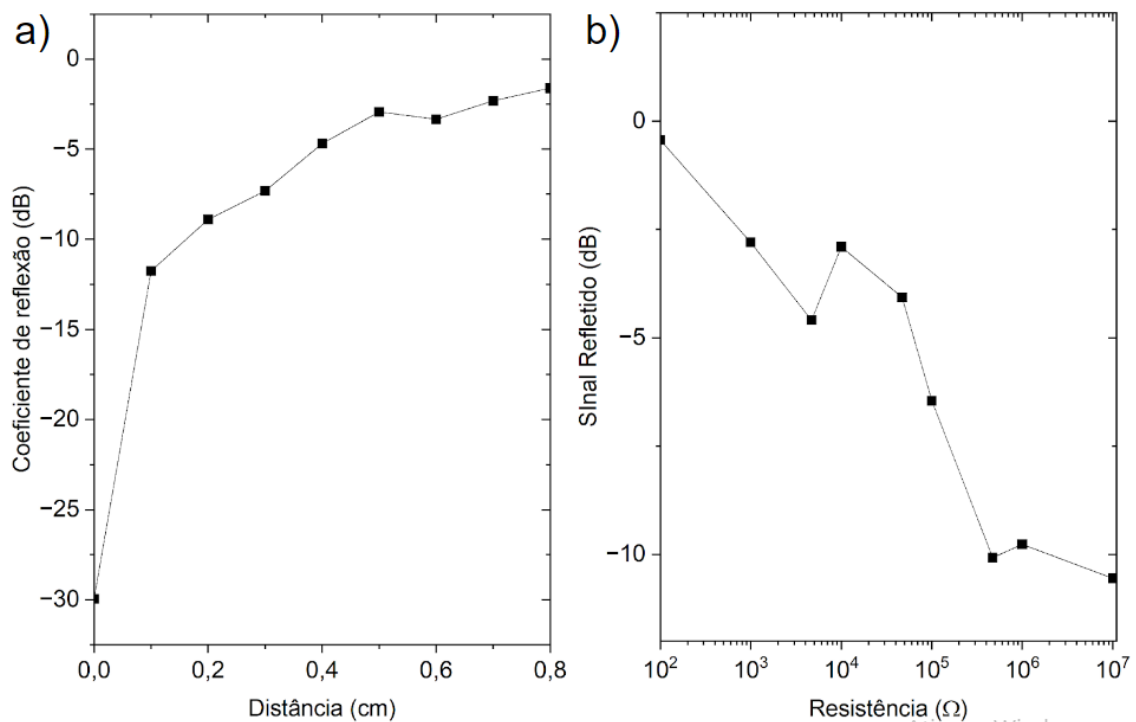


Figura 4.2: Resultados referentes a tag transparente. a) - Gráfico da atenuação máxima em função da distância. 2 - Gráfico da atenuação máxima em função da resistência.

A resposta da tag a diferentes distâncias é insatisfatória. O sinal inicial é extremamente baixo, e a tag já perde a comunicação de forma significativa a uma distância de 0,95 mm, sem alcançar metade da intensidade do sinal inicial. Isso implica que, quando a tag for acoplada com uma resistência variável, a análise se tornará inviável, tanto devido ao sinal fraco e ruidoso quanto à limitação da distância entre a tag e o sensor. Esses fatores indicam que esta tag é a menos adequada para os objetivos do estudo.

Por fim, a última tag testada foi a tag transparente, que gerou resultados insatisfatórios em comparação com as demais. Apesar de sua resistência à água e a outros fluidos, a resposta da tag às resistências parasitas foi inadequada. O sinal de retorno máximo registrado foi de 12 decibéis, comparável ao das outras tags quando submetidas a uma distância relativamente grande do sensor. Além disso, a tag apresentou uma quantidade significativa de ruído nas medições e uma resposta de atenuação substancialmente inferior à observada nas outras etiquetas estudadas.

4.2 - Respostas dos filmes por espectroscopia de impedância

A camada ativa feita a base de nanotubos de carbono proporcionam uma condutividade elétrica elevada, facilitando a movimentação de elétrons. Porém, o P4VP pode alterar a resposta dielétrica do material, já que os grupos piridínicos são polarizáveis e podem formar interações específicas com íons ou moléculas do ambiente. Por conta disso o eletrodo tem características de um semicondutor.

No contexto deste trabalho, os eletrodos foram caracterizados após a aplicação da camada ativa. Os espectros de impedância resultantes do eletrodo com solução de CNT (0,5mg/ml) e de P4VP (0,05 mg/ml) suspensos em 1-2-diclorobenzeno podem ser visualizados na Figura 4.3.

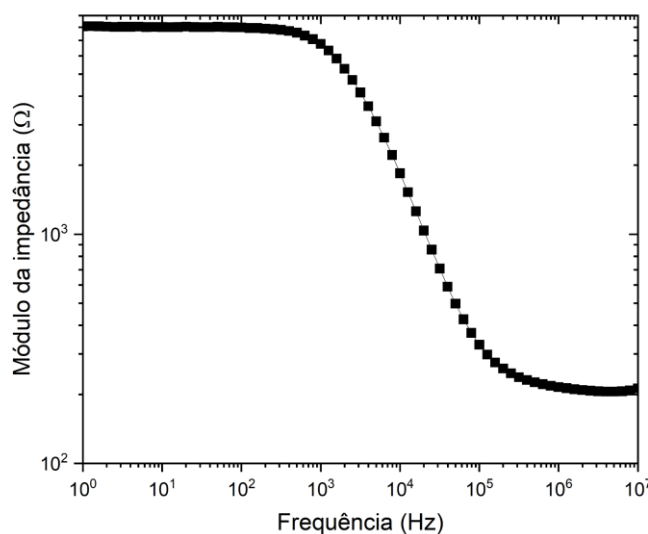


Figura 4.3: Espectro de impedância dos eletrodos com camada ativa composta de nanotubos de carbono e P4VP.

A resposta em alta frequência (maiores que 10 KHz) tem um caráter mais condutor do que em baixas frequências, pois os efeitos predominantes estão associados aos efeitos do material, que por conta dos nanotubos de carbono, a camada ativa tende a um comportamento mais condutor.

Já em baixas frequências (menores que 10 KHz), o tempo disponível para a resposta do sistema aumenta, o que significa que processos mais lentos, como a difusão de íons e a formação da camada de dupla carga na interface entre o eletrodo e o eletrólito, começam a ser as principais causas para a impedância e a capacitância nessa faixa de frequência.

A adição de ZnO à camada ativa com CNTs e P4VP foi feita para alterar a resposta eletroquímica do sistema, com o objetivo de o eletrodo ser mais resistivo em altas frequências.

Em alta frequência, como discutido anteriormente, os fenômenos observados são dominados por propriedades de capacitância e resistência puramente geométricas e do material. Com a presença de ZnO, temos algumas mudanças notáveis, pois o mesmo tem uma constante dielétrica relativamente alta, o que pode contribuir para o aumento da capacitância geral do sistema. Além disso, o ZnO em nanoescala possui uma área superficial significativa, aumentando a formação de interfaces com um caráter capacitivo com o eletrólito. Sendo um semicondutor, ele pode alterar a resistência da camada ativa. Em combinação com os CNTs, que são altamente condutores, o sistema pode exibir uma resistência elétrica reduzida ou aumentada, dependendo de como ele foi explorado no sistema. Dependendo da densidade de defeitos e da dopagem do ZnO, a resistência pode variar significativamente.

Em frequências menores que 10 KHz, onde o transporte de íons e processos de difusão começam a dominar, a presença de ZnO introduz novos comportamentos. Por exemplo, devido à sua estrutura semicondutora e alta área superficial, pode atuar como uma interface ativa para a adsorção de espécies carregadas, como íons e moléculas do eletrólito. A difusão de íons através da camada ativa e a interação com os CNTs/P4VP também será influenciada pela presença do ZnO, que pode atuar como um ponto de adsorção para íons ou moléculas reativas.

A camada ativa de ZnO foi feita com dois métodos distintos, uma suspendendo o ZnO junto com os nanotubos de carbono e o P4VP. A outra foi aplicada uma camada de ZnO suspenso em água por meio de drop casting, e depois que foi evaporada a água, foi aplicada a camada ativa, a qual ficou muito condutora em relação às outras camadas ativas, os resultados podem ser analisados na Figura 4.4.

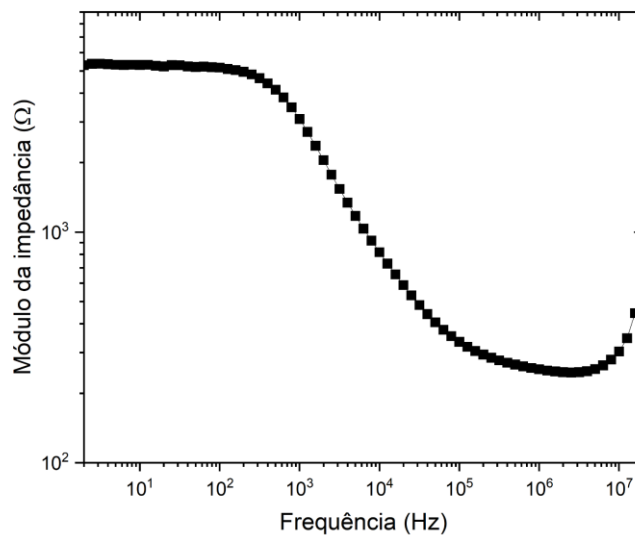


Figura 4.4: Espectro de impedância dos eletrodos com camada de ZnO, e camada ativa composta de nanotubos de carbono e P4VP.

A camada ativa feita sobre a camada de ZnO tornou o eletrodo um aparato com uma condutividade maior. Como em baixas frequências a perda de resistência foi mais notável, provavelmente pela difusão de íons. Como o ZnO é um semicondutor do tipo n, e os CNTs são do tipo p, há uma razão plausível para o aumento da corrente. Porém, como o objetivo é um sensor que varia em altas frequências, foi feito um filme com o ZnO suspenso junto com os nanotubos de carbono, assim gerando um aumento na resistência, principalmente por fatores relacionados a reatância capacitiva. Os resultados deste novo filme podem ser observados na Figura 4.5.

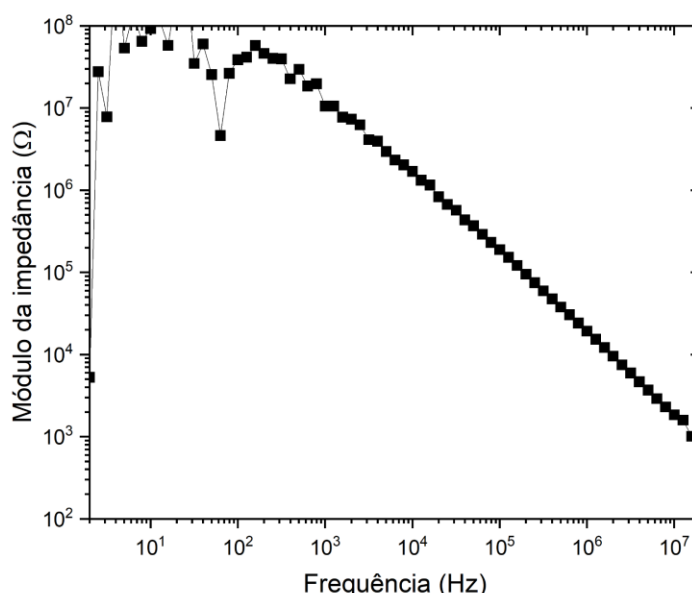


Figura 4.5: Espectro de impedância dos eletrodos com camada ativa composta de nanotubos de carbono e P4VP e ZnO.

É notável que o sensor apresenta uma resistividade maior tanto em baixas frequências quanto em altas frequências, como o ZnO foi suspenso e depositado junto com os CNT e o P4VP, podemos concluir que ele é o principal componente para a maior resistividade. Isso provavelmente se deve ao caráter intrínseco semicondutor do ZnO, que é relativamente mais resistivo que os CNT, e com os dois em um filme homogêneo provavelmente afetou a condutividade do sensor. Além disso, também é possível que este fenômeno esteja relacionado a uma quebra na rede condutora dos CNTs, ou até mesmo um mau acoplamento eletrônico dos materiais em estudo.

4.3 - Resposta da camada ativa em exposição ao gás de amônia

A detecção eficiente de amônia (NH_3) em ambientes industriais e domésticos é de grande importância devido à sua toxicidade e potencial impacto ambiental. Sensores de gás baseados em materiais sensíveis à amônia têm sido amplamente estudados para aplicações em monitoramento de qualidade do ar, controle de processos industriais e detecção de vazamentos. Neste contexto, a espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica muito eficaz para investigar as propriedades elétricas de sensores de gás

quando expostos à amônia, fornecendo informações detalhadas sobre os mecanismos de adsorção e a interação do gás com a superfície do material sensor.

No presente estudo, o sensor foi submetido a diferentes concentrações de amônia, e as mudanças em suas propriedades elétricas foram avaliadas através de espectroscopia de impedância. A técnica permite a análise da resposta do sensor em uma ampla faixa de frequências, identificando alterações na resistência e na capacitância do material sensível em função da adsorção de NH_3 . Os dados obtidos fornecem uma compreensão aprofundada sobre o comportamento do sensor, incluindo a cinética de adsorção e desorção de amônia e a estabilidade do material sensor ao longo do tempo de exposição.

Essas informações são cruciais para otimizar o desempenho do sensor, aumentar sua sensibilidade e seletividade, e garantir sua aplicação eficaz em ambientes reais. A resposta do sensor com camada ativa de CNT (0.5 mg/ml e P4VP (0,05mg/ml) exposto gás de amônia em diferentes concentrações pode ser observada abaixo na Figura 4.6.

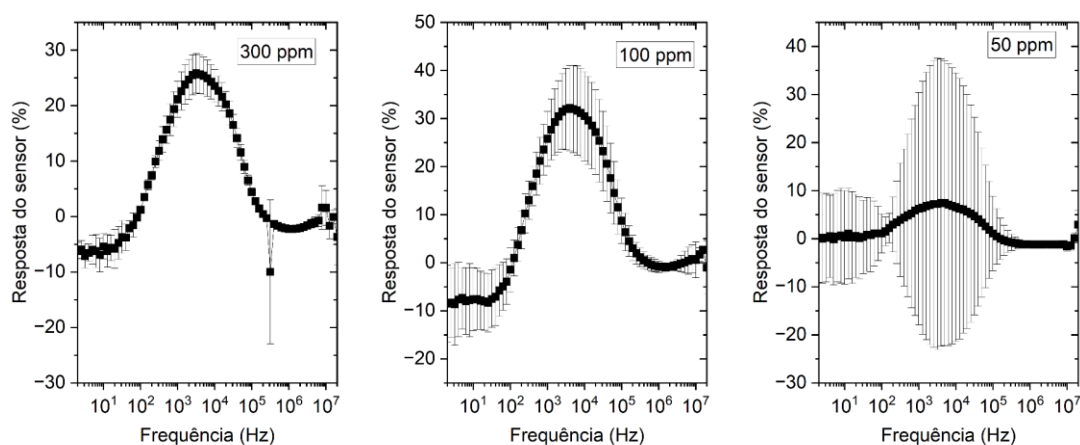


Figura 4.6: Gráfico da resposta do sensor baseado em nanotubos de carbono funcionalizados com P4VP em função da frequência em diferentes concentrações de amônia.

É observado que os eletrodos apresentam uma resposta detectável na presença de hidróxido de amônia. No entanto, acima de concentrações de 100 ppm, a resposta do sensor torna-se saturada, indicando a limitação de sua faixa de detecção. Além disso, em concentrações inferiores, a resposta do sensor é significativamente reduzida ou inexistente, o que compromete sua utilidade prática. Considerando que concentrações de amônia a partir de 25 ppm já são

classificadas como prejudiciais à saúde, a efetividade deste sensor em contextos de monitoramento ambiental ou de segurança é limitada.

Já o eletrodo com a camada ativa feita com a camada ativa composta de CNT com ZnO (mistura 2:1, 0,5 mg/ml) e P4VP (0.05 mg/ml) suspensos em 1-2-diclorobenzeno obtiveram respostas saturadas quando expostos às mesmas concentrações que o eletrodo anterior já não estava respondendo bem. Os resultados podem ser observados na Figura 4.7.

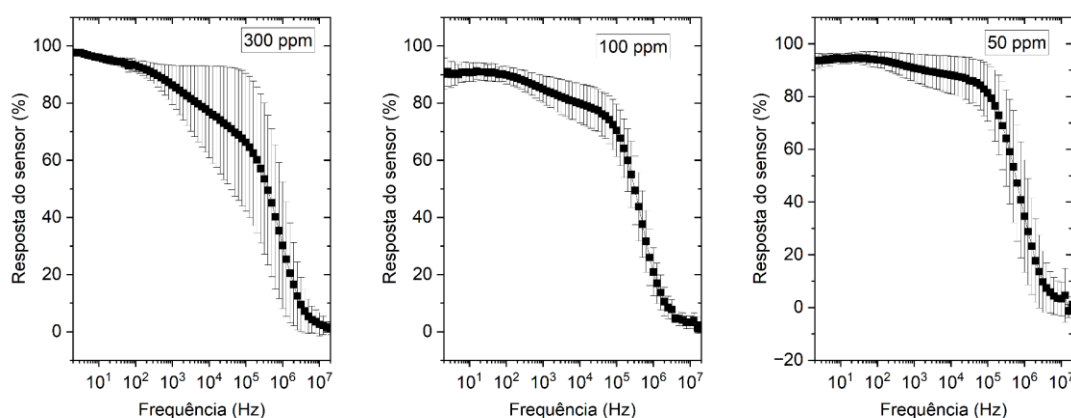


Figura 4.7: Gráfico da resposta do sensor baseado em nanotubos de carbono funcionalizados com P4VP e com a presença de óxido de zinco em função da frequência em diferentes concentrações.

É observado que os eletrodos apresentam uma resposta na presença de hidróxido de amônia. No entanto, essa resposta é caracterizada por saturação em todas as concentrações testadas. Independentemente do valor de concentração, o sensor não oferece variação significativa na variação de impedância, indicando uma saturação completa. Esse comportamento limita a capacidade do sensor de diferenciar concentrações maiores que 50 ppm, porém, também o submetemos a concentrações menores, o que já é mais interessante do ponto de vista de aplicação. Já ele se torna inadequado para aplicações de detecção pouco sensíveis de amônia (acima de 50 ppm).

Como o eletrodo já estava apresentando uma resposta saturada, também foram feitas exposições com concentrações mais baixas, as quais podem ser observadas na Figura 4.8.

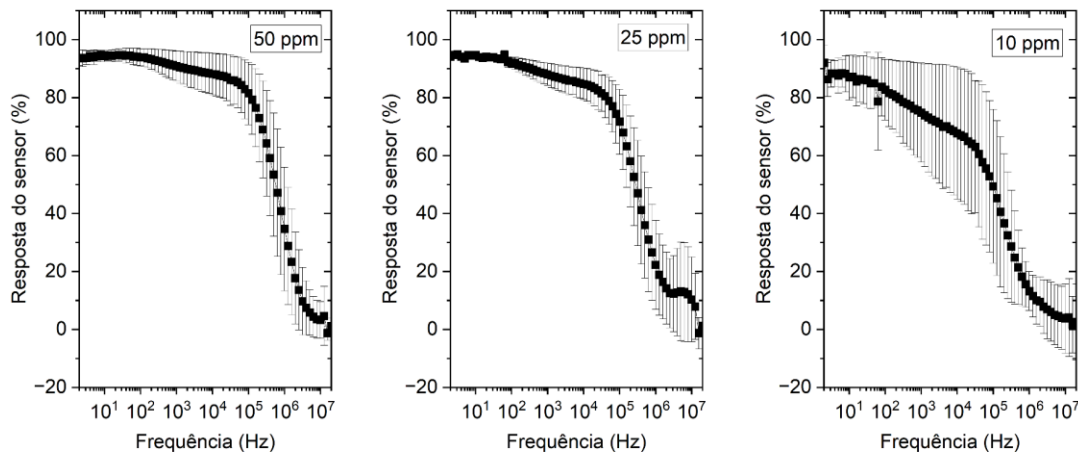


Figura 4.8: Gráfico da resposta do sensor baseado em nanotubos de carbono funcionalizados com P4VP e com a presença de óxido de zinco em função da frequência em diferentes concentrações.

Os resultados indicam que a resposta do sensor ainda não apresenta uma atenuação completa, sugerindo que ele pode ser eficaz em detecções de concentrações mais baixas de amônia. Concentrações na faixa de 50 a 25 ppm podem ser identificadas utilizando os dois sensores desenvolvidos. Se o sensor com ZnO detectar a presença de amônia com o sinal saturado, enquanto o sensor com apenas nanotubos de carbono (CNT) não, isso indica uma concentração aproximada de 25 ppm. Além disso, o sensor ainda responde a concentrações de 10 ppm, diferenciando-se dos demais sinais obtidos, embora seja de forma sutil. Essa resposta contínua, sem atenuação total, destaca o potencial promissor desse sensor para aplicações em detecção de amônia em concentrações menores ainda.

4.4 - Acoplamento dos sensores com as etiquetas RFID

Neste estudo, foram desenvolvidos sensores químicos para capazes de detectar compostos orgânicos voláteis específicos (volatile organic compounds - VOCs). Porém, é notável que as respostas são mais discrepantes em baixas frequências, e como a etiqueta de radiofrequência trabalha a 13,56 MHz o acoplamento não é eficiente até o momento. Porém há uma boa perspectiva para a futura integração com as mesmas. Ajustes como a combinação dos dispositivos preparados com outros elementos serão necessários para

amplificar a variação da resposta na frequência de 13,56 MHz (frequência de operação das etiquetas).

5 CONCLUSÃO

Neste estudo, foram desenvolvidos sensores capazes de detectar diferentes concentrações de amônia no ambiente. Estes sensores permitem a identificação rápida e relativamente precisa da quantidade de amônia presente no ar. No entanto, eles apresentam uma característica temporária: após aproximadamente 10 minutos de exposição ao ar, retornam ao seu estado inicial, limitando sua utilidade em monitoramento contínuo.

Os resultados obtidos demonstram que os eletrodos utilizados nos sensores apresentaram alta reprodutibilidade, boa resistência e, sobretudo, uma eficácia significativa. As medições fornecidas pelos sensores foram extremamente confiáveis, reforçando seu potencial como ferramentas eficazes para detecção de amônia.

Apesar da eficácia do sensor, sua integração com etiquetas de radiofrequência (RFID) ainda enfrenta desafios técnicos. Isso se deve ao fato de as respostas geradas pelos sensores ocorrerem em baixas frequências, enquanto as etiquetas RFID operam a uma frequência de 13,56 MHz. Portanto, a integração entre esses sensores e as etiquetas de RFID ainda não é viável nas condições atuais.

Entretanto, o estudo sugere que ajustes em certos parâmetros, como a quantidade de nanotubos de carbono, a técnica de deposição do ZnO e até alterações no layout de conexão com a tag, podem viabilizar essa integração no futuro. Assim, a aplicação coordenada de nanotubos de carbono e ZnO para a detecção de amônia em baixas concentrações se mostra promissora, abrindo possibilidades de melhorias no desenvolvimento de sensores inteligentes.

Este trabalho demonstra o potencial de sensores baseados em nanotubos de carbono e ZnO na detecção eficaz de amônia. Embora os desafios para a integração com etiquetas de RFID permaneçam, os resultados indicam caminhos promissores para futuras adaptações tecnológicas que poderiam ampliar a aplicabilidade desses sensores em sistemas de monitoramento ambiental. Assim, este estudo contribui significativamente para o avanço da tecnologia de sensores, especialmente no que se refere à detecção de gases em baixas concentrações.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] WEIS, S. A. *RFID (Radio Frequency Identification): Principles and Applications*. MIT, 2007. Disponível em: CiteSeerX.
- [2] FIDDES, L. K.; CHANG, J.; YAN, N. Electrochemical detection of biogenic amines during food spoilage using an integrated sensing RFID tag. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 202, p. 1298–1304, out. 2014.
- [3] AZZARELLI, J. M.; MIRICA, K. A.; RAVNSBÆK, J. B.; SWAGER, T. M. Wireless gas detection with a smartphone via rf communication. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 111, n. 51, p. 18162–18166, 2014.
- [4] XIE, S.; MA, C.; FENG, R.; XIANG, X.; JIANG, P. Wireless Glucose Sensing System Based on Dual-Tag RFID Technology. *IEEE Sensors Journal*, v. 22, n. 13, p. 13632–13639, 1 jul. 2022.
- [5] ANDRE, R. S.; NGO, Q. P.; FUGIKAWA-SANTOS, L.; CORREA, D. S.; SWAGER, T. M. Wireless Tags with Hybrid Nanomaterials for Volatile Amine Detection. *ACS Sensors*, v. 6, n. 6, p. 2457–2464, 25 jun. 2021.
- [6] RAO, K. V. S.; NIKITIN, P. V.; LAM, S. F. Antenna Design for UHF RFID Tags: A Review and a Practical Application. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2006.
- [7] CAO, Z.; CHEN, P. Near field communication sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2019.
- [8] ALSURADI, H.; YOO, J. Design and Modeling of an Inductive Coupling Wireless Power Transfer using Printed Spirals on Medical Hydrocolloid Dressings. *IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems*, 2017.
- [9] KOROTCENKOV, G. (Ed.). *Handbook of Gas Sensor Materials*. Springer, 2013.
- [10] WANG, C.; YIN, L.; ZHANG, L.; XIANG, D.; GAO, R. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors*, v. 10, n. 3, p. 2088–2106, 2010.
- [11] DEY, A. Semiconductor Metal Oxide Gas Sensors: A Review. *Materials Science and Engineering: B*, v. 229, p. 206–217, 2018.
- [12] VIRJI, S. et al. Polyaniline Nanofiber Gas Sensors: Examination of Response Mechanisms. *Nano Letters*, v. 4, n. 3, p. 491–496, 2004.

- [13] FIGUEIREDO-FILHO, L. C. et al. A Comprehensive Review on Graphene-Based Chemical Sensors: Present Status and Future Prospects. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 5, n. 22, p. 5631–5646, 2017.
- [14] CHENG, X.; YU, R.; YAO, Y.; ZHU, G. SnO₂ nanostructures for gas sensors: A comprehensive review of recent progress and future prospects. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 345, p. 130367, 2021.
- [15] LIU, X. et al. Gas sensing properties of sensors based on graphene ZnO nanocomposites. *Ceramics International*, v. 38, n. 7, p. 5905–5910, 2012.
- [16] LI, H.; YU, H.; ZHANG, X.; CHEN, Y. TiO₂ -based gas sensors: A review of recent developments and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, n. 15, p. 11660–11674, 2020.
- [17] LI, X. et al. Nanocomposite of polyaniline and graphene oxide for high performance NO₂ gas sensors. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 779, p. 689–695, 2019.
- [18] JANATA, J.; JOSOWICZ, M. Conducting Polymers in Electronic Chemical Sensors. *Nature Materials*, v. 2, n. 1, p. 19–24, 2003.
- [19] HAZEGHI, A. *Carbon Nanotube Electronics*. University of California, 2011.
- [20] SILVA, S. C. *Síntese e caracterização de nanocompósitos entre azul da Prússia e estruturas do tipo óxido de grafeno e nanotubos de carbono*. Universidade Estadual de Campinas, 2018.
- [21] BÉRGAMO, P. B.; MANSANO, C. F. M.; MARQUES, R. S.; LÁZARO, C. A.; MILANI, M.; CASTRO, V. S. Nanotubos de carbono: potencial de uso em medicina veterinária. *Ciência Rural*, 2020.
- [22] PEARCE, R. et al. Rapid and High-Resolution Scanning Kelvin Probe Imaging of Graphene Electrical Potential and Work Function. *Nano Letters*, v. 13, n. 12, p. 5877–5883, 2013.
- [23] SUN, P.; WANG, Y.; LIU, J. Heterostructure-based gas sensors: A review of recent advances and developments. *Chemical Engineering Journal*, v. 371, p. 707–723, 2019.
- [24] LI, W.; WANG, J.; CHEN, X. Hybrid nanostructures based on metal oxides and carbon materials for gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 305, p. 127510, 2020.

- [25] ALSURADI, H.; YOO, J. Design and Modeling of an Inductive Coupling Wireless Power Transfer using Printed Spirals on Medical Hydrocolloid Dressings. *IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems*, 2017.
- [26] JANATA, J.; JOSOWICZ, M. Electrochemical sensors and their characterization. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 13, n. 1, p. 41–49, 2009.
- [27] GRIESHABER, D.; MACKENZIE, R.; VOROES, J.; REIMHULT, E. Electrochemical biosensors - Sensor principles and architectures. *Sensors*, v. 8, n. 3, p. 1400–1458, 2008.
- [28] ZHANG, Y.; SMITH, J. Recent advancements in sensor integration with RFID technology. *Nature Communications*, 2023.