

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP

“JÚLIO MESQUITA FILHO”

**Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
(POSMAT)**

Rogério Miranda Moraes

**CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS A BASE DE PANI E PEDOT:PSS
IMPRESSOS POR IMPRESSORA JATO DE TINTA VISANDO APLICAÇÕES COMO
SENSORES**

PRESIDENTE PRUDENTE/SP

2015

Rogério Miranda Moraes

**CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS A BASE DE PANI E PEDOT:PSS
IMPRESSOS POR IMPRESSORA JATO DE TINTA VISANDO APLICAÇÕES COMO
SENSORES**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do prof. Dr. Neri Alves.

PRESIDENTE PRUDENTE/SP

2015

Morais, Rogério Miranda.

Caracterização de dispositivos a base de PANI e PEDOT:PSS impressos por impressora jato de tinta visando a aplicação como sensores / Rogério Miranda
Morais, 2015

79f.: 47il.

Orientador: Neri Alves

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015

1. InkJet Printing. 2. PANI. 3. Sensor.
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ROGÉRIO MIRANDA MORAIS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 24 dias do mês de novembro do ano de 2015, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro VI da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NERI ALVES do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. DANTE LUIS CHINAGLIA do(a) Departamento de Física / Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Prof. Dr. FELIPPE JOSE PAVINATTO do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ROGÉRIO MIRANDA MORAIS, intitulado "CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS A BASE DE PANI E PEDOT:PSS IMPRESSO POR IMPRESSORA JATO DE TINTA VISANDO APLICAÇÕES COMO SENSORES". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. NERI ALVES


Prof. Dr. DANTE LUIS CHINAGLIA


Prof. Dr. FELIPPE JOSE PAVINATTO

Aos meus pais Geraldo Moraes e Rosária Miranda Moraes

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais, Geraldo Moraes e Rosária Miranda.

À minha querida irmã Lucimara, que sempre esteve pronta a cuidar de mim independente das circunstâncias.

À minha mais que companheira Talita, que desde a graduação me acompanha e aguenta minhas oscilações de humor!(rsrs)

Ao professor Neri Alves, pela paciência e dedicação como orientador.

Aos colegas de grupo: Natalia, Marcelo, Maykel, Maiza, Gabriel, Aline, Tiago, Glenda e Douglas pelo apoio e companheirismo.

Aos demais amigos aqui presentes, e também aos que não puderam vir.

Muito obrigado!

"O insucesso é apenas uma oportunidade para recomeçar de novo com mais inteligência." (Henry Ford)

MORAIS, R. M. **Caracterização de dispositivos a base de PANI e PEDOT:PSS impressos por impressora jato de tinta visando a aplicação como sensores.** 2015. 79f. Dissertação (Mestre em ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015.

RESUMO

Nesta dissertação é apresentada a produção e caracterização de sensores de umidade e amônia totalmente impressos, usando uma impressora jato de tinta comercial. “Tintas” de PANI e PEDOT:PSS foram preparadas e impressas usando uma impressora HP Deskjet D2460. Filmes do polímero condutor PEDOT:PSS foi impresso sobre substratos de papeis e de plásticos e suas propriedades morfológicas e elétricas foram avaliadas em função da densidade superficial de material impresso e da rugosidade dos substratos a fim de obter filmes impressos com correntes elétricas suficientes para atuação como eletrodos. Filmes de PANI, com diferentes número de impressões, foram impressos entre os eletrodos de PEDOT:PSS e caracterizações elétricas para o dispositivo PANI/PEDOT/papel antes e após expor ao vapor de HCl, processo no qual promove a dopagem do dispositivo, foram realizadas usando medidas DC e de espectroscopia de impedância (EI). Mostra-se que os resultados, para o sistema impresso PANI/PEDOT/papel, podem ser modelados por um circuito equivalente contendo um resistor **R** em paralelo com um capacitor **C**, ambos em série com outro resistor **r**. As variações de cada parâmetro foram avaliadas em função da exposição a diferentes percentuais de umidade relativa do ar (%UR) e concentrações de amônia (% e ppm). O resistor **r**, contido no circuito equivalente demonstrou maior resposta e sensibilidade à exposição tanto de umidade quanto de gás amônia mostrando a viabilidade de aplicação deste sistema impresso como sensor. Uma maior sensibilidade para o sistema PANI/PEDOT/papel (sensores de papel) pode ser obtida realizando um tratamento térmico promovendo a evaporação do excesso de HCl no sistema. Para monitoramentos em baixas concentrações de NH₃ dispositivos na configuração PANI/PEDOT/PET (sensores plásticos) apresentaram tanto resposta sensitiva quanto tempo de resposta melhores quando comparados aos sensores de papel tratados termicamente.

Palavras – chaves: Polianílica, PEDOT:PSS, Inkjet Printing, Sensor, Umidade, Amônia.

MORAIS, R. M. **Caracterização de dispositivos a base de PANI e PEDOT:PSS impressos por impressora jato de tinta visando a aplicação como sensores.** 2015. 79f. Dissertação (Mestre em ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015

ABSTRACT

This work presents the production and characterization of humidity sensors and fully printed ammonia, using an inkjet printer commercial. "Inks" of PANI and PEDOT:PSS were prepared and printed using an HP Deskjet D2460 printer. Films of the conducting polymer PEDOT:PSS was printed on paper and plastic substrates and their morphological and electrical properties were evaluated in function of the surface density of printed material and roughness of the substrate in order to obtain printed films with sufficient electrical current to operate as electrodes. Films of PANI, with different number of prints, were printed between the electrodes of PEDOT:PSS and electrical characterizations for the device PANI/PEDOT/paper, before and after exposed to steam HCl, process in which promoting the device doping, were realized using measures DC and impedance spectroscopy (EI). It shows that the results for the printing system PANI/PEDOT/paper can be modeled by an equivalent circuit comprising a resistor R in parallel with a capacitor C , both in series with another resistor r . Variations of each parameter were evaluated in function of exposure to different humidity percentage of the air (% RH) and ammonia concentrations (ppm and %). The resistor r contained in the equivalent circuit shown greater response and sensitivity to exposure as much moisture as gas ammonia showing the application feasibility of this system as printed sensor. An increased sensitivity to the system PANI/PEDOT/paper (paper sensors) can be obtained by performing a heat treatment to promote evaporation of the excess of HCl in the system. For monitoring low concentrations of NH_3 , devices in PANI configuration PANI/PEDOT/PET (plastic sensors) demonstrated so much an better sensitive response how much an better time response compared to paper sensors treated thermally.

Key - words: polyaniline, PEDOT: PSS, Ink Jet Printing, Sensor, humidity, ammonia.

I. Lista de Figuras

Figura 1 - (a) Morfologia das gotas de PVK impressas por jato de tinta sobre o poliéster. (b) Variação da espessura das gotas (adaptado de [29])	4
Figura 2 - Deposições localizadas de camadas de um display com o uso da técnica inkjet. [31] ...	5
Figura 3- Estrutura química da polianilina. Configuração não dopada, forma de base.	7
Figura 4 - PANI na forma de sal, totalmente oxidada e condutora	7
Figura 5 - Protonação da polianilina. Conversão de isolante para condutor sem alteração do número de elétrons [52].	Erro! Indicador não definido.
Figura 6 - Ligação de hidrogênio entre Polianilina e a molécula da água [53]	9
Figura 7 - processo de interação entre a PANI e NH_3 [56]	10
Figura 8 - Estrutura química do PEDOT:PSS	11
Figura 9 - Ilustração da geometria e partes da fibra de celulose.[63][63].	11
Figura 10 - (a) Estrutura do FET usando folha de celulose como gate dielétrico. (b) Curvas de transferência obtidas usando dois tipos de fibra de celulose como camada dielétrica [69]	13
Figura 11 - (a) Formação de diversas cores através da adição entre o vermelho, verde e azul. (b) Relação entre a escala de cinza e a intensidade da cor branca.	14
Figura 12 - Representação do escape de moléculas de água da superfície do líquido.	15
Figura 13 - Representação de uma superfície entre dois eletrodos	19
Figura 14 - Representação vetorial da Impedância usando coordenadas retangulares e polares ..	20
Figura 15 - (a) Diagrama de Nyquist para um resistor com resistência R. (b) Diagrama de Nyquist para um capacitor com capacitância C.	21

Figura 16 - Representação do diagrama de Nyquist para um circuito RC em paralelo ligado em série com um resistor R.	23
Figura 17- Impressões com diferentes RGBs e número de impressão igual à 5 sobre áreas de 10 cm ²	27
Figura 18 - Foto da impressora HP Deskjet D2460, utilizada para deposição jato de “tintas” de PANI e PEDOT.	27
Figura 19 - Ilustrações das etapas para a fabricação dos dispositivos impressos via jato de28	28
Figura 20 - Ilustração do dispositivo dopado28	28
Figura 21 - (a) Ilustração da câmara para controle de umidade. (b) Banho ultratermostato. (c) Configuração experimental para controle da quantidade de amônia.	30
Figura 22 – Relação entre a densidade de material depositado e a tonalidade utilizada em uma única impressão.	31
Figura 23 - (a) Relação entre a transmitância e o número de impressões em uma mesma tonalidade. (b) Relação entre a transmitância e densidade superficial de material impresso para um mesmo número de impressão.	32
Figura 24 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície do papel sulfite (a) papel vegetal (b) e poliéster (c).	34
Figura 25 - Imagens de EDS apresentando a intensidade do sinal de enxofre (regiões em vermelho) quando se tem diferentes densidades de material impressa sobre o papel sulfite. (d) Vista lateral do papel após receber 2.792 mg.cm ⁻² de material impresso.	35
Figura 26 - (a) Gota da tinta de PEDOT:PSS preparada para impressão sobre o substrato PET sem tratamento por plasma. (b) Gota da tinta de PEDOT:PSS preparada para impressão sobre o substrato PET após tratamento por plasma.	36
Figura 27 - (a) Duas impressões sobre o PET sem tratamento por plasma. (b) Dez impressões sobre o PET sem tratamento por plasma. (c) Duas impressões sobre o PET após tratamento por plasma. (b) Dez impressões sobre o PET após tratamento por plasma.	37
Figura 28 - Imagens de AFM para o (a) papel sulfite. (b) papel vegetal e (c) PET sem impressões de PEDOT:PSS sobre a superfície.	38

Figura 29 - Imagens de AFM para o (a) papel sulfite. (b) papel vegetal e (c) PET com $3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ de PEDOT:PSS impresso sobre a superfície.....	38
Figura 30 - (a) Curvas de I vs. V para diferentes valores de densidade superficial sobre o papel sulfite. (b) Curvas de I vs. V para diferentes valores de densidade superficial sobre o papel vegetal.	40
Figura 31 - Relação entre a resistência de folha e o inverso da densidade de material depositado sobre os substratos de papel.....	41
Figura 32 - Relação entre a resistência de folha e o inverso da densidade de material depositado sobre substrato plástico (PET).....	42
Figura 33 - Relação entre os valores de n e a rugosidade dos substratos.	43
Figura 34– Imagens ópticas do (a) papel sulfite e (b) papel fotográfico após impressão de PEDOT:PSS sobre as superfícies.	44
Figura 35 - Curvas de I vs. T para diferentes densidades superficiais de material impresso sobre o papel sulfite.	45
Figura 36 - (a) Curvas I vs. V para diferentes números de impressões de PANI entre os contatos de PEDOT:PSS. (b) Digrama de Bode para diferentes número de impressões. Os valores de impedâncias reais são representados por símbolos cheios enquanto as suas correspondentes imaginárias são representadas por símbolos vazios	46
Figura 37 - Medidas DC e AC de resistência de folha em função do número de impressões de PANI para dispositivos desdopados	47
Figura 38 - Medidas de ângulo de fase para dispositivo desdopado contendo zero e cinco impressões de PANI	48
Figura 39 - Medidas de I vs. V para o dispositivo dopado contendo 5 impressões de PANI	49
Figura 40 - Diagrama de Bode para o dispositivo contendo impressões de PANI após o processo de dopagem. Os valores de impedâncias reais são representados por símbolos cheios enquanto as suas correspondentes imaginárias são representadas por símbolos vazios.....	50
Figura 41 - Medida do ângulo de fase das amostras após o processo de dopagem.....	51
Figura 42 - Variação da Impedância Real do dispositivo dopado em função do inverso do número de impressão ($1/N_p$) de PANI.	52

Figura 43 - Diagrama de Bode para o dispositivo impresso em papel vegetal.	53
Figura 44 – Fotografia de um dispositivo impresso sobre o papel sulfite após o processo de dopagem	54
Figura 45 - Curva I vs.T para o dispositivo em umidade ambiente de 40% e circuito equivalente	55
Figura 46 - Circuito equivalente proposto para o dispositivo impresso via jato de tinta sobre o papel utilizando medidas	55
Figura 47 - Ajuste da curva experimental realizada em UR = 40% e circuito equivalente para o dispositivo.....	56
Figura 48 - Modelo de circuito equivalente proposto após caracterizações AC	58
Figura 49 - Variação dos parâmetros r , R e C para diferentes valores de umidade relativa.	59
Figura 50 - Diagrama de Bode para o sensor de papel em diferentes umidades relativas	60
Figura 51 - (a) Diagramas de Nyquist para o sensor de papel em diferentes umidades relativas. (b) Variação dos valores de r em relação com o percentual de umidade.....	61
Figura 52 - (a) Medida tensão em sensor de papel carregado com corrente constante. (b) Valores obtidos de r a partir do valor inicial da tensão.....	63
Figura 53 - Medidas de estabilidade dos valores de r quando submetido a umidade relativa moderada (61%) e umidade relativa elevada (88%).....	64
Figura 54 - Diagrama de Nyquist para eletrodos sem a presença de amônia e com 0,66% dentro do recipiente	65
Figura 55 - Diagramas de Bode (a e b) e diagrama de Nyquist (c) para o sensor de papel quando exposto a concentrações variadas de NH_3	66
Figura 56- Variação dos valores de r em relação com o aumento da concentração de NH_3 dentro do recipiente. A transição do verde e para o azul representa o momento em que o sensor alterou a sua coloração.	67
Figura 57 - (a e b) Diagrama de Bode; (c) ângulo de Fase e (d) Diagrama de Nyquist para o sensor impresso em papel após evaporação do excesso de HCl	69
Figura 58 - Variação da resposta resistiva em relação ao tempo após adicionar 66 ppm no sistema	70

Figura 59 - (a) Imagem fotográfica; (b) Diagrama de Bode; (c) medidas de Ângulo de Fase e (d) Diagrama de Nyquist para os sensores impressos sobre o PET.	72
Figura 60 - Curvas de I vs. T para o sensor impresso sobre PET em ambiente seco (16%) e com umidade (UR=40%).	73
Figura 61 - (a) Medidas em modo contínuo das variações sofridas pela resistência elétrica a cada adição de 100 ppm de NH_3 . (b) Relação entre a resistência r e a concentração de NH_3 . (c) Resposta sensitiva para o sensor impresso sobre PET.	74
Figura 62 - (a) Variação da resposta resistiva em função do tempo ao adicionar diferentes quantidades de NH_3 no sistema. (b) Relação entre a resposta sensitica e o tempo de resposta para as concetrações de NH_3	75

II. Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores das constantes de Antoine para a água.....	15
Tabela 2 - Classificação para ambientes para a produção de suínos e aviários.....	17
Tabela 3 - Propriedades das tintas pretas comerciais.	25
Tabela 4 - Composição das tintas pretas comerciais.	25
Tabela 5 - Reação entre os parâmetros RGBs e a densidade superficial (D0) de material depositado a cada impressão.	32
Tabela 6 – Valores de rugosidade e inclinações (n) para cada substrato	43
Tabela 7 - Valores de r, R e C em umidade relativa de 40%.....	56
Tabela 8 - Valores para os elementos do circuito equivalente modelado através de medidas A.C.	58
Tabela 9 – Valores de r, R e C em ambiente com diferentes percentuais de umidade relativa.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC: Corrente alternada.
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS: Espectrometria de Energia Dispersiva.
MO: Microscopia Óptica.
AFM: Microscopia de força atômica.
DC: Corrente contínua.
DDP: Diferença de potencial.
E.I: Espectroscopia de impedância.
FET: Transístor de efeito de campo.
ITO: Óxido de índio dopado com estanho.
LaDSOr: Laboratório de dispositivos e sensores orgânicos.
LEDs: Diodos emissores de luz.
MIS: Metal-Isolante-Semicondutor.
OLEDs: Diodos emissores de luz orgânicos.
PET: Polietileno.
pH: Potencial Hidrogeniônico.
PVA: Polivinil álcool.
NH₃: Amônia

LISTA DE SÍMBOLOS

A: Ampère.
mA: Miliampère.
cm²: Centímetros quadrados.
m²: Metro quadrado.
mm: Milímetro.
nm: Nanômetro.
μ: Micro.
g: Grama.
mL: Mililitro.
(s): Sólido.
(aq): Aquoso.
(g): Gasoso.
V: Voltagem / Potencial
t: Espessura do filme.
Q: Carga.
M: Massa molar.
***n*:** Número de elétrons.
ρ: Resistividade.
F: Constante de Faraday.
A: Área.
E: Campo elétrico.
J: Densidade de corrente.
R: Resistência elétrica.
***i*:** Corrente elétrica.
L: Comprimento.
Ω: Ohm.
σ: Condutividade.
V*: Voltagem complexa.

I*: Corrente complexa.

V₀: Amplitude da tensão.

I₀: Amplitude da corrente elétrica.

ω: Frequência angular.

f: Frequência.

j: Número imaginário ($j = \sqrt{-1}$).

φ: Angulo de fase entre a corrente e a voltagem.

Z*: Impedância complexa.

C: Capacitância.

C*: Capacitância complexa.

°C: Grau Celsius

Torr: Torricelli

Hz: Hertz.

MHz: Mega-hertz.

T: Transmitância ótica.

III. SUMÁRIO

RESUMO	ii
I. Lista de Figuras	ix
II. Lista de Tabelas	xiv
III. SUMÁRIO	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
2.1 Eletrônica orgânica impressa	4
2.2 Polianilina	6
2.2.1 Estados de oxidação	7
2.2.2 Dopagem por protonação da PANI	7
2.2.3 Interação da PANI com a umidade	9
2.2.4 Interação da PANI com a amônia	9
2.3 PEDOT:PSS	10
2.4 Celulose e papel	11
2.5 Escala de cinza e quantidade de material depositado por impressoras comerciais	13
2.6 Umidade relativa	14
2.7 Sensores e monitoramento de umidade e amônia	16
2.8 Resistividade elétrica	18

2.9	Resistência de folha	18
2.10	Espectroscopia de Impedância	19
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
3.1	Materiais e equipamentos	24
3.2	Controle da quantidade de material depositado	26
3.3	Design dos dispositivos impressos	27
3.4	Processo de dopagem dos dispositivos	28
3.5	Caracterização DC e configuração experimental para o controle da umidade e amônia no ambiente	29
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1	Controle de material depositado por inkjet	31
4.2	Morfologia dos substratos e dos filmes impressos	33
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
4.2.2	Microscopia Ótica (MO)	35
4.2.3	Microscopia de Força Atômica (AFM)	38
4.3	Caracterizações elétricas dos dispositivos impressos	39
4.3.1	Medidas DC para impressões de PEDOT:PSS	39
4.3.2	Caracterizações elétricas para os dispositivos desdopados e impressos sobre o sulfite	46
4.3.3	Caracterizações elétricas para os dispositivos dopados e impressos sobre o papel sulfite	49
4.3.4	Circuito equivalente para os dispositivos impressos sobre o sulfite	54
4.4	Caracterizações elétricas para o sensor impresso em papel em função da umidade	58
4.4.1	Método de medida de r	62

4.5	Caracterizações elétricas para o sensor em função da concentração de amônia.....	64
4.6	Sensores impressos sobre PET	71
5.	CONCLUSÃO	77
6.	REFERÊNCIAS	79

1. INTRODUÇÃO

O monitoramento e controle de ambientes é de grande importância em vários segmentos, por exemplo, a indústria de alimentos, do papel e a criação de animais. Na indústria de alimentos há a necessidade do controle da temperatura, umidade e luminosidade e outros fatores durante o armazenamento e transporte de produtos para garantir a qualidade e proporcionar um maior tempo de vida para os mesmos. Na produção de papel, o controle da umidade é importante para garantir que o produto atenda as especificações de gramatura. Na produção de frango e suínos existe a necessidade do controle de amônia no ambiente com intuito de manter o ambiente salubre tanto para os animais quanto para os trabalhadores

O custo deste monitoramento é relevante para não elevar o valor final [1] e por isso o interesse pela produção de dispositivos de baixo custo capazes de realizar monitoramentos, de forma qualitativa ou quantitativa, cresceu muito nas últimas décadas. Neste contexto, uma forte tendência atual é o desenvolvimento de embalagens inteligentes capazes de monitorar as condições do ambiente no qual os produtos são armazenados [2–4] e que sejam confiáveis, flexíveis, leves e fáceis de transportar. Para isso, é necessário encontrar soluções para produção de circuitos eletrônicos que apresentem também flexibilidade, elasticidade e transparência desejadas para a aplicação em embalagens.

Polímeros orgânicos têm demonstrado aplicabilidade em dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos, como por exemplo em sensores [5], os quais podem ser produzidos com baixo custo, à temperatura ambiente e baixo impacto ambiental. Diferente do silício, características interessantes como transparência, flexibilidade e elasticidade podem ser obtidas possibilitando a utilização dos materiais poliméricos em diferentes campos de estudo e aplicação.

O poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) [6–9] e a polianilina (PANI) [10–12] são os polímeros mais utilizados com o propósito de produção de dispositivos orgânicos devido ao baixo custo, solubilidade e fácil manuseio. O PEDOT:PSS pode ser utilizado como polímero ativo em diversos tipos de sensores mas, devido à sua condutividade relativamente alta, é usado com maior frequência como eletrodos [14,15]. A PANI pode ser utilizada, por exemplo, como camada ativa em sensores de gás e umidade [10,11]. Na sua forma sal esmeraldina, a condutividade é

alterada pela redução do número de portadores quando exposta a um gás redutor, como a amônia (NH_3) [10]. Por outro lado, moléculas de água formam ligações de hidrogênio com os centros ácidos da sua estrutura química e também alteram a condutividade. [11].

Do ponto de vista da fabricação de dispositivos de baixo custo, flexíveis e/ou transparentes, ganha destaque a produção por soluções a base de polímeros que podem ser utilizadas como “tintas” para fabricação de circuitos por impressão. Esta técnica é conhecida como eletrônica orgânica impressa e tem ganho grande espaço na literatura nas últimas décadas. A impressão por jato de tinta por exemplo, é um método muito atraente para a produção de protótipos e produtos personalizados. Como principais características podemos citar: a impressão em grande área, a precisão de deposição, a velocidade relativamente alta, a necessidade de pequenas quantidades de materiais, a deposição sem contato direto, a possibilidade de utilizar diferentes substratos [15, 16]. A impressão jato de tinta tem sido usada, por exemplo, para produzir sensores de umidade, sensores químicos, displays, transistores entre outros [17–22].

No contexto das embalagens inteligentes e da eletrônica orgânica impressa, o uso do papel como substrato tem atraído grande interesse. Constituído principalmente por celulose, o papel é altamente atrativo para aplicação na impressão eletrônica de circuitos orgânicos. O papel permite que a “tinta” preparada à base de polímeros penetre na sua matriz de fibra hidrófila e, por isso, ganha destaque na produção de dispositivos, como uma alternativa ao uso de substratos de plástico [14 –17]. Do ponto de vista do material, o papel apresenta várias características interessantes, tais como: baixo custo, abundância, flexibilidade; disponibilidade nas mais variadas formas; e é resistente; biodegradável; estável química e termicamente, apresenta alta capilaridade, forte aderência a uma variedade de materiais; e também, é susceptível a uma vasta gama de tecnologias de impressão. Além disso, possibilita a filtração e separação de componentes microscópicos, possui também características fibrosas e porosas (resultando numa grande área de superfície) que podem ser exploradas para aplicações como dispositivos de diagnósticos [24]. Portanto, devido à todas estas qualidades apresentadas, o uso do papel como substrato permite a impressão de circuito, incluindo sensores e outros dispositivos, diretamente na embalagem.

Tendo como principal motivação a produção de circuitos impressos, bem como a importância do controle da umidade e amônia em diversas situações, é apresentado neste trabalho um estudo sobre a preparação e caracterização de dispositivos a base

PANI/PEDOT:PSS obtidos totalmente pela técnica de impressão jato de tinta via impressora térmica comercial visando a aplicação como sensores. Para a produção destes sensores impressos, primeiramente foi realizado um estudo sobre a produção de tintas à base de PANI e PEDOT:PSS compatíveis com a impressora jato de tinta térmica comercial. A densidade de material depositado sobre os substratos foi relacionada com a corrente elétrica afim de se obter parâmetros de impressão necessários para desenvolver filmes com corrente elétrica necessária para atuar tanto como camada ativa (filmes de PANI) quanto como eletrodos (filmes de PEDOT:PSS) sobre os substratos de papel. Os dispositivos foram expostos a ambientes contendo umidade e amônia a fim de investigar as alterações no comportamento elétrico em função das concentrações destes analitos.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre eletrônica orgânica impressa, propriedades dos polímeros utilizados como camada ativa e eletrodos, bem como do uso de papel como substrato. Também serão apresentados conceitos sobre umidade relativa, sensores e o monitoramento de gases bem como os métodos de medidas de resistência de folha e de espectroscopia de impedância.

2.1 Eletrônica orgânica impressa

Em 1998 foi publicado por T. R. Hebner e colaboradores da Universidade de Princeton, o primeiro artigo sobre deposição de um polímero via impressão jato de tinta: o polivinilcarbazol (PVK) de alta massa molecular [28]. Depositado por uma impressora jato de tinta Canon PJ-1080, este material foi usado como camada de transporte de lacunas tendo como substrato o poliéster flexível (PET). Este filme foi analisado por micrografia óptica apresentando variações de diâmetro das gotas entre 150 e 200 μm e de espessura do filme entre 0.4 e 0.7 μm . [29, 30] como é apresentado na Figura 1a e 1b.

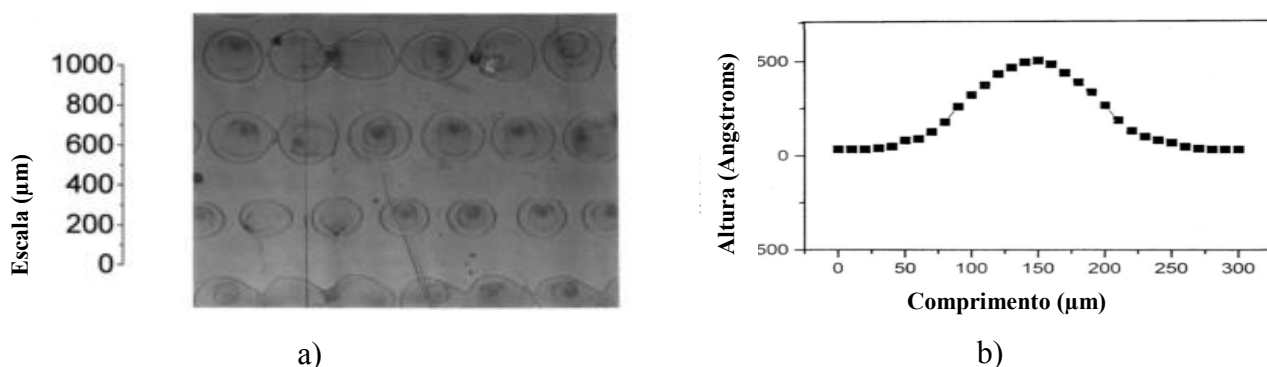


Figura 1 - (a) Morfologia das gotas de PVK impressas por jato de tinta sobre o poliéster. (b) Variação da espessura das gotas (adaptado de [29])

Ainda em 1998, mais dois artigos, sobre deposição de polímeros pela mesma técnica, foram publicados. Jayesh e Y. Yang, do Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade da Califórnia, em Los Angeles, produziram um logotipo emissor de luz polimérico no qual depositaram uma camada ativa de MEH-PPV (poli(2-metoxi-5,2-etilhexiloxi)p-fenileno-dioxitiofeno)), via spin-coating sobre uma camada de PEDOT, com espessura de 100 nm, depositado por impressora jato de tinta [26]. Os mesmos autores, em outro artigo [27], descrevem a deposição de uma solução, com 2%

em massa do polímero poli(5-metoxi-2-propanoxi-sulfonida)-1,4-fenilenovinileno (MPS-PPV), dissolvido em água deionizada, usando uma impressora jato de tinta piezoelétrica Stylus II da Epson. Em 1999 a Epson apresentou o primeiro protótipo de display colorido de matriz ativa orgânica com transistores de filme fino, compostos por silício policristalino, depositados por impressão jato de tinta [28].

Em 2000 H. Sirringhaus e colaboradores, fabricaram um OFET usando somente material orgânico [29]. Eles depositaram por litografia, sobre um substrato hidrofílico, uma linha de poliamida, um composto hidrofóbico, e parcialmente sobre ela depositaram, por jato de tinta, o PEDOT dopado com poli(3,4-etileno dioxitiofeno) poli(estireno-sulfonato) (PEDOT:PSS) dissolvido em água. Este material depositado por impressão jato de tinta, por ter a água como solvente é repelido, produzindo um canal micrométrico.

No ano de 2001, um grupo de pesquisadores, da Universidade de Princeton, desenvolveu um equipamento de deposição semelhante ao de uma impressora jato de tinta, para fabricação de displays coloridos poliméricos. O cabeçote de impressão era de vidro, para evitar danos devido a ação do solvente, e o volume de solução expelida era controlado pela tensão elétrica aplicada [30]. Em 2002 a Epson em parceria com a Litrex e a CDT (Cambridge Display Technology), desenvolveu o primeiro protótipo de display de matriz ativa polimérica [31], onde todas as camadas orgânicas foram depositadas por impressora jato de tinta. As regiões de deposição foram delimitadas por barreiras de poliamida, formando canaletas para depositar os polímeros em áreas desejadas como ilustra a Figura 2.

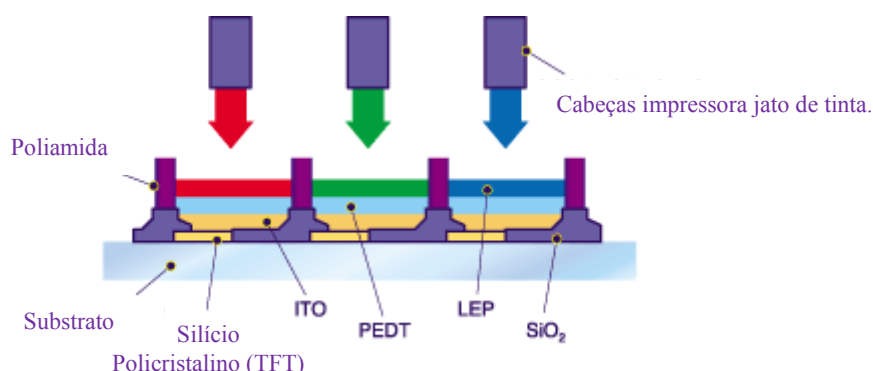


Figura 2 - Deposições localizadas de camadas de um display com o uso da técnica inkjet. (Adaptado de [31]).

No ano de 2003 foram publicados dois artigos [32 e 34], os quais relatam a fabricação de um capacitor e de um dispositivo de filtro RC. Estes dois dispositivos eram

constituídos somente por materiais orgânicos e as etapas de fabricação, de ambos, foram realizadas somente pela técnica de impressão jato de tinta. Inclusive, no artigo sobre a fabricação do filtro RC polimérico, divulga-se pela primeira vez a impressão da polianilina, que atuou como eletrodo no capacitor [32]. Outro artigo publicado em 2007 demonstra a utilização de uma solução formada por nanopartículas de PANI sulfonada (PANI-PSS), dispersas em água, na produção de sensores químicos impressos, incluindo um sensor de amônia [34]. No decorrer de 2007 e 2008 surgiram outros trabalhos sobre soluções de nanopartículas de polianilina, dissolvidas em ácidos funcionalizados, além de soluções aquosa de PEDOT. Essas soluções serviriam como “tintas” poliméricas na produção de componentes eletrônicos por impressão jato de tinta. Desde então, diversos materiais têm sido usados na produção de “tintas” como: nanopartículas de prata ou ouro, polipirrol, pentaceno, perileno, ftalocianinas, etc. [6, 37-39].

Atualmente, a produção de circuitos orgânicos por impressão jato de tinta é amplamente usada. Inclusive, existem no mercado diferentes marcas e modelos de impressoras destinada à impressão de polímeros para a produção de circuitos eletrônicos por solução polimérica (Microdrop, Dimatix, Pixdrop e Litrex) [41-43]. Destaca-se também que a possibilidade de usar impressoras comerciais (desktop) [10, 40, 44] na fabricação de vários dispositivos é explorada na literatura.

2.2 Polianilina

O primeiro polímero condutor, poliacetileno, foi obtido em 1977. A exposição deste material a agentes dopantes modifica sua condutividade variando desde isolante com condutividade da ordem de 10^{-15} S/cm até um condutor elétrico de condutividade 10^5 S/cm, comparável ao cobre [43]. Mesmo alcançando valores altos de condutividade elétrica, características como instabilidade térmica e dificuldade de processamento fizeram com que outros tipos de polímeros condutores, entre eles a polianilina (PANI), viessem a ser desenvolvidos a fim de superar tais dificuldades. A PANI é um dos polímeros que vem sendo amplamente estudado, pois apresenta facilidade na polimerização e dopagem, boa estabilidade química e ambiental e baixo custo. Desta maneira, este material é utilizado em várias aplicações tecnológicas, como na fabricação de sensores e outros dispositivos [44].

2.2.1 Estados de oxidação

A polianilina pode ser obtida em três diferentes estados de oxidação. Na Figura 3 mostra-se as formas totalmente reduzida (Figura 3a) e totalmente oxidada (Figura 3b), designadas como “Leucoesmeraldina” e “Pernigranilina”, respectivamente. A forma “meio oxidada” (Figura 3c) é chamada como forma “Base Esmeraldina. Dentre estes três estados de oxidação, a forma Base Esmeraldina (50 % oxidada) é a mais estável e é a única forma que se torna condutiva no estado dopado. A Base Esmeraldina (isolante) na presença de ácidos fortes, como por exemplo o HCl, sofre o processo de protonação, resultando assim na forma Sal esmeraldina, que é condutora (Figura 3d).

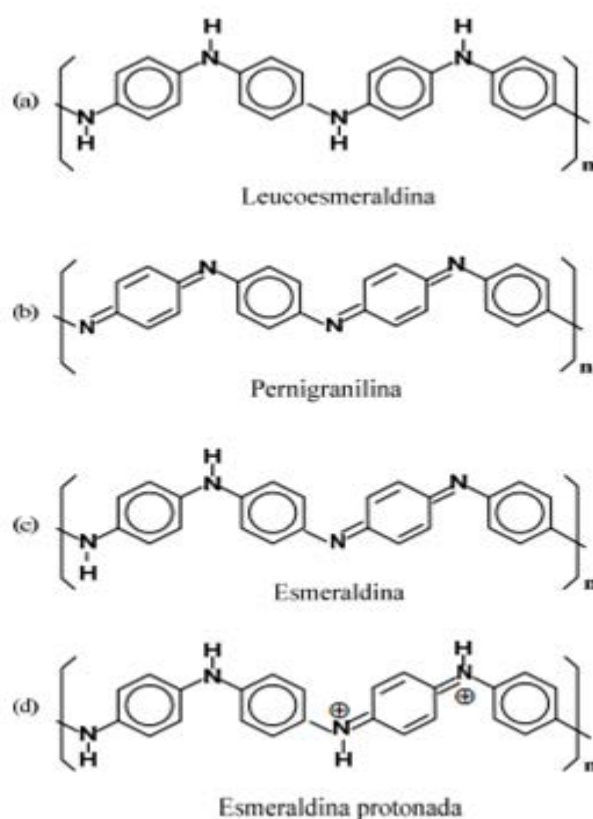


Figura 3 - Esquema da composição geral da PANI indicando as unidades reduzidas e oxidadas repetitivas; (a) Leucoesmeraldina; (b) Pernigranilina; (c) Base Esmeraldina; (d) Sal Esmeraldina protonada (condutora).

2.2.2 Dopagem por protonação da PANI

A polianilina pertence à classe de polímeros condutores que pode ser facilmente dopada por protonação, citado anteriormente, neste processo, não há alteração no número de elétrons (redução ou oxidação) na cadeia polimérica [41, 42, 45]. A protonação dos nitrogênios imina da estrutura da polianilina a transforma em sal promovendo a dopagem

e aumentando a condução [47]. O grau de protonação depende do grau de oxidação em que o polímero foi sintetizado e do pH da solução dopante. A dopagem química por protonação da polianilina pode ser feita em solução ácida aquosa, geralmente com ácido clorídrico (HCl). Ao realizar a dopagem, a polianilina na forma de base, apresentando uma coloração azul, tem a sua condutividade aumentada cerca de 10 ordens de grandeza, tornando-se verde escura [48].

Os demais polímeros condutores possuem em geral íons de carbono, porém, no caso da PANI, no estado sal esmeraldina, a carga positiva reside primordialmente no nitrogênio. Tal processo é ilustrado na Figura 5. Durante a dopagem (Figura 5 a), as moléculas de HCl se dissociam e os prótons H^+ unem aos nitrogênios, ocorrendo uma quebra da ligação π do nitrogênio imina, resultando nos bipolarons (Figura 5 b) depois se dissocia espontaneamente para formar um par de pólarons (Figura 5 c) (cátions radicais) [49]. O radical cátion é neutralizado eletrostaticamente devido à presença do contra íon Cl^- (Figura 5 d) [51, 52,].

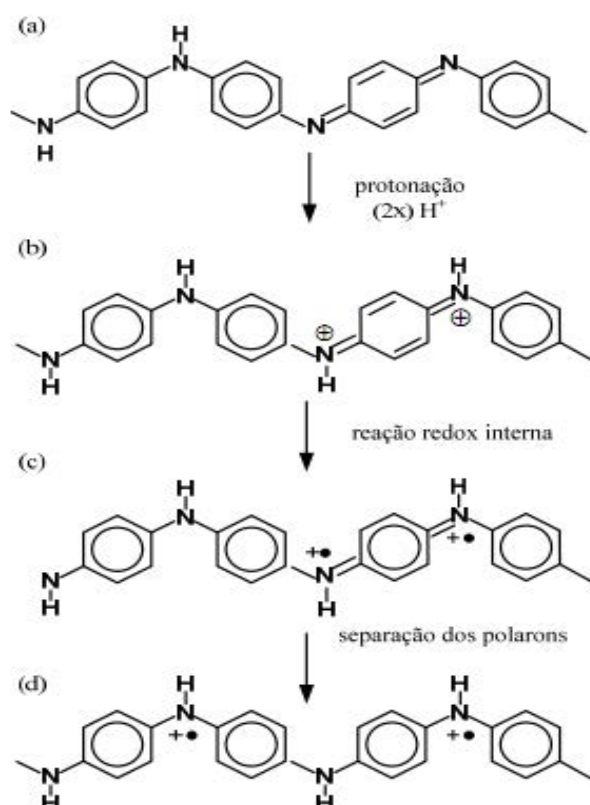


Figura 5. Esquema da polianilina forma base esmeraldina dopada com ácido protônico. Em (a) a cadeia antes da protonação; de (b) à (d) depois de 50 % de protonação com: (b) formação de bipolarons, (c) formação de polarons e (d) separação dos polarons resultando na rede polarônica. Adaptado de [49].

2.2.3 Interação da PANI com a umidade

Dentre os polímeros orgânicos utilizados na aplicação como sensores de umidade, a PANI tem sido objeto de estudos devido ao processo de absorção da água ser diretamente relacionado a formação de prótons que dopam o polímero [48, 49]. Estudos sugerem que as moléculas de água formam ligações de hidrogênio com os centros ácidos da polianilina, e que possivelmente, possa ocorrer adsorção das moléculas de água na matriz polimérica de duas formas distintas. Uma mais fracamente ligada aos nitrogênios amina que pode ser facilmente removida com fluxo de nitrogênio. A outra, mais fortemente ligada à cadeia polimérica nos nitrogênios imina, pode ser removida apenas mediante aquecimento com elevadas temperaturas [46,50]. Com a presença da água, ocorre protonação nos átomos de nitrogênio resultando na formação de polycations estabilizado entre a deslocalização π ao longo da cadeia polimérica, aumentando a condução do filme. Conforme ilustra-se na Figura 6.

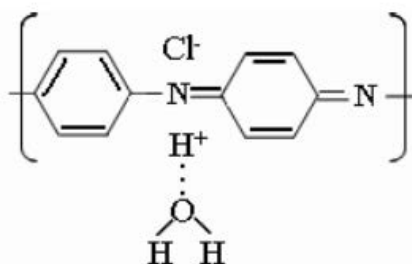
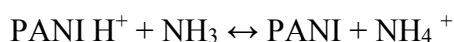


Figura 4 - Ligação de hidrogênio entre Polianilina e a molécula da água [54]

2.2.4 Interação da PANI com a amônia

Ao expor a PANI na forma condutora (sal esmeraldina) ao gás de NH_3 , é esperado que ocorra a desdopagem no filme levando à desprotonação do polímero e consequentemente a uma redução da condutividade. Esta relação pode ser explicada conforme a seguinte reação:



Na presença de amônia, a reação segue predominantemente para a direita, fazendo com que prótons da polianilina se associem às moléculas de amônia, formando o íon amônio, tipo NH_4^+ , enquanto que os íons negativos ficam associados aos radicais ácidos A^- , numa reação de desdopagem (desprotonação). A reversibilidade através da

desprotonação ocorre com a volatilização do NH_3 [55]. O processo de interação entre a polianilina e o gás amônia é ilustrado na Figura 7.

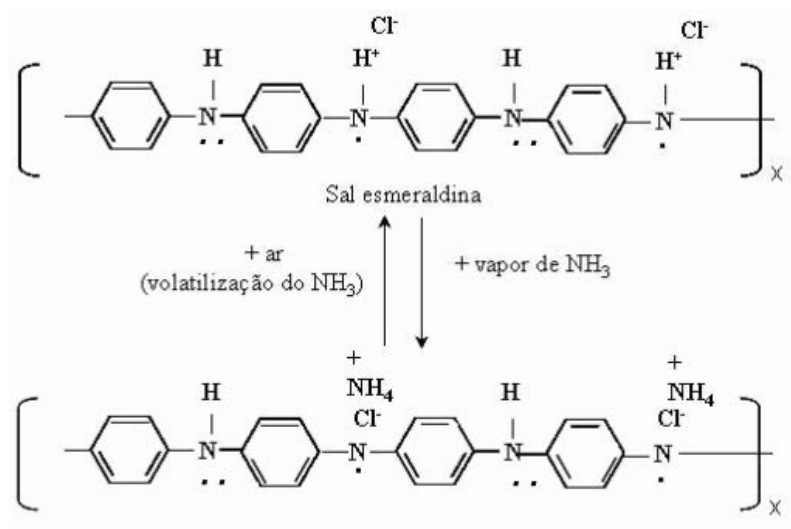


Figura 5 - processo de interação entre a PANI e NH_3 [56].

2.3 PEDOT:PSS

A produção de materiais com boa transparência na região visível do espectro e boa condutividade tem sido de grande interesse na eletrônica orgânica. O poli(3,4-etilenodioxitofeno), chamado PEDOT, tem emergido como material promissor para o desenvolvimento de dispositivos transparente e/ou optoeletrônicos. Este material é classificado com polímero condutor e apresenta características interessantes como transparência, estabilidade química e térmica, baixo custo, solubilidade em água, e alta condutividade [14]. O PEDOT é insolúvel em água e, por isso, sua síntese é feita com poli(estirenosulfonato) (PSS) o que possibilita a sua solubilidade. A adição de pequenas quantidades de dimetil sulfoxido (DMSO) ou etilenoglicol aumenta a condutividade do PEDOT:PSS. A Figura 8 apresenta a estrutura química do PEDOT:PSS.

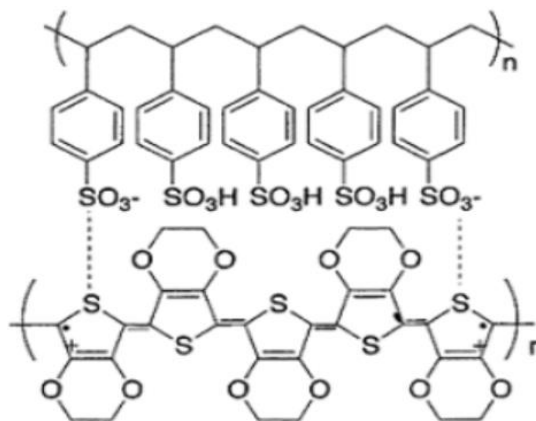


Figura 6 - Estrutura química do PEDOT:PSS [57] .

Outras vantagens da utilização do PEDOT:PSS em dispositivos, está no fato de apresentar alto valor de função trabalho, gerando baixo valor para barreira de injeção de buracos em dispositivos poliméricos. Além de ser adequado para as técnicas de impressão, como serigrafia (Screen-printing) [15-17], spray (spray printing) [18-20] e impressão jato de tinta (Inkjet printing) [21-23]

2.4 Celulose e papel

A celulose é um dos polissacarídeos mais abundantes no mundo. É o principal componente da biomassa vegetal e pode ser extraída a partir da madeira. Sua estrutura consiste em milhares de unidades formadas de ligações β 1,4 glicosídicas, que correspondem a uma cadeia linear de até 5 mm de comprimento e é insolúvel em água. A sua parede celular é formada por fibrilas menores, as quais por sua vez são formadas de microfibrilas que têm um diâmetro de cerca de 3-20 nm [65], como ilustrado na Figura 9.

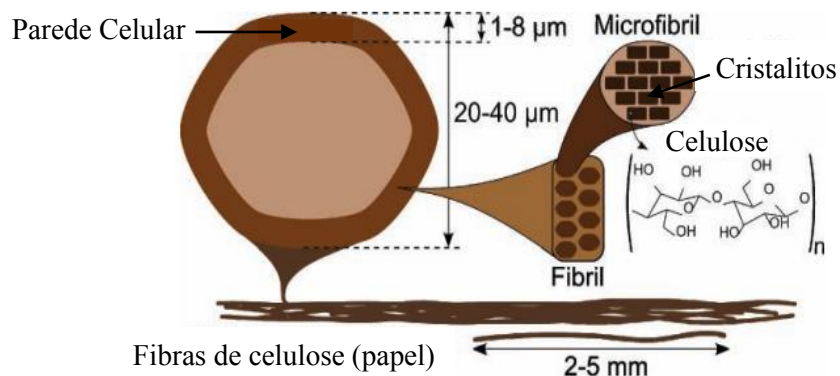


Figura 7 - Ilustração da geometria e partes da fibra de celulose.(Adaptado de [65][64][64][65]).

As fibras são higroscópicas e podem inchar 20% na direção da espessura e próximo de 1% na direção longitudinal, após a exposição a umidade. Para se obter o papel, uma suspensão aquosa diluída de fibras de celulose (cerca de 1% (m/m)) é filtrada e desidratada obtendo-se uma rede fibrosa. Esta rede é aquecida e continuamente estirada através de seções de prensagem obtendo as folhas que, após secas, são recobertas. Este recobrimento apresenta influência direta nas propriedades físicas e químicas do papel, tais como resistência mecânica, porosidade, molhabilidade, propriedades ópticas e superficiais [61, 65, 66].

Devido ao seu baixo custo de produção e suas características físicas e químicas, o papel torna-se um substrato interessante para a eletrônica orgânica. Este material apresenta abundância, biodegradabilidade, compatibilidade química, peso leve, flexibilidade, disponibilidade em diferentes formas e formatos, acessibilidade global, facilidade de transporte e estocagem. Sua superfície porosa é um parâmetro importante a ser explorada pois dela dependem propriedades como capilaridade e área superficial disponível que pode, também, ser de interesse na produção de dispositivos baseados em papel.

O uso da celulose, na forma de filme ou de papel, como plataforma para manufaturar dispositivos eletrônicos orgânicos é conhecido como eletrônica do papel e vem crescendo cada vez mais nas últimas décadas. Trabalhos tem sido apresentados usando o papel à base de celulose como um substrato para o suporte físico na produção de dispositivos como transistores de filmes finos orgânicos (OTFTs) [68], circuitos lógicos[69], e sensores [70].

Como exemplo, na aplicação do papel não só como substrato mas também como constituinte eletrônico do dispositivo, em 2008 Elvira Fortunato e colaboradores publicaram a confecção de um FET com alta performance obtendo mobilidade maior que $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e razão on/off próxima de 10^4 [71], ilustrado na Figura 10a. Uma vez que o dispositivo é construído em ambos lados do papel, este material atua como sustentação e ao mesmo tempo camada dielétrica do transistor, chamado de “interstrato” pelos autores.

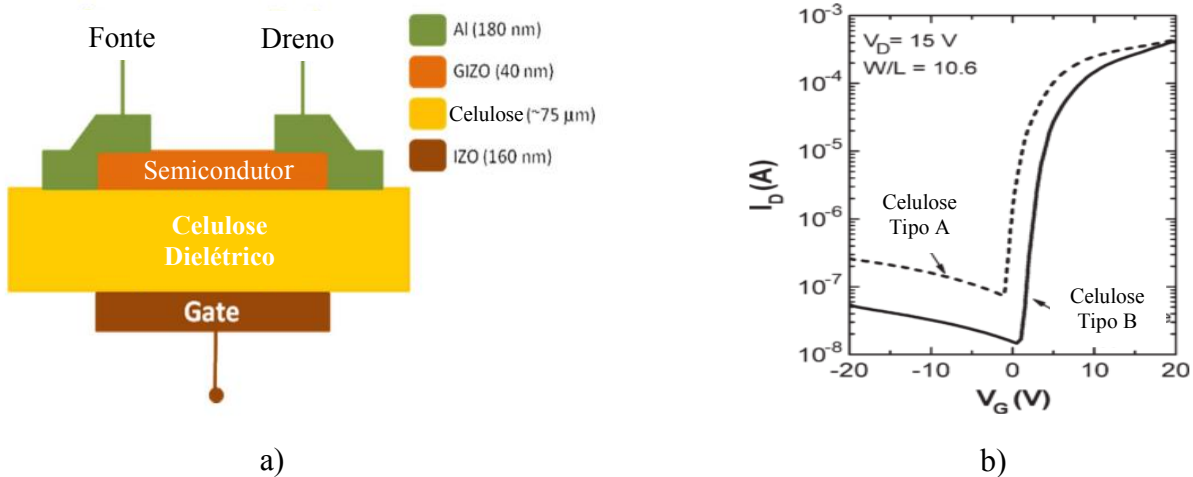


Figura 8 - (a) Estrutura do FET usando folha de celulose como gate dielétrico. (b) Curvas de transferência obtidas usando dois tipos de fibra de celulose como camada dielétrica (Adaptado de [71]).

A disponibilidade e baixo custo do papel é compatível com técnicas de deposição em grandes áreas, possibilitando a produção de dispositivos com alta escala e custo reduzido. Está é uma abordagem promissora para produzir dispositivos eletrônicos descartáveis de alto desempenho, como displays de papel, etiquetas inteligentes, sensores e outros.

2.5 Escala de cinza e quantidade de material depositado por impressoras comerciais.

O sistema RGB foi criado com a finalidade de reprodução de cores em dispositivos eletrônicos emissores de luz como monitores, projetores e outros. Neste sistema, cada cor é definida pela intensidade de vermelho (Red em inglês), verde (Green em inglês) e azul (Blue em inglês) que a compõem, sendo que a cor branca é formada quando se tem intensidades iguais destas cores, Figura 11a. A intensidade de cada cor é dada através de números inteiros entre 0 e 255 sendo que número 0 indica ausência e o número 255 a intensidade máxima. Neste contexto, cada cor no sistema RGB é identificado por uma tripla ordenada (R, G, B) de números inteiros, com $0 \leq R \leq 255$, $0 \leq G \leq 255$ e $0 \leq B \leq 255$. Impressoras comerciais permitem utilizar somente a cor preta para imprimir imagens produzidas no monitor (impressão monocromática). Assim, a intensidade da cor é convertida em uma “escala de cinza”. A variação de tons cinzentos se dá pela quantidade de tinta expelida pelo cartucho de tinta preta. Portanto, usando a impressão monocromática e o cartucho de tinta preta é possível imprimir diferentes quantidades de material editando o um perfil desejado, visualizado no monitor, com o sistema RGB.

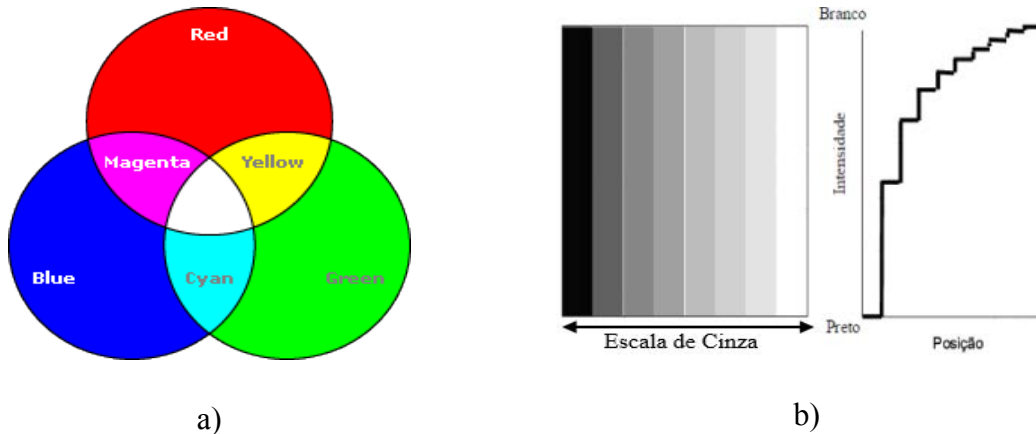


Figura 9 - (a) Formação de diversas cores através da adição entre o vermelho, verde e azul. (b) Relação entre a escala de cinza e a intensidade da cor branca.

Portanto, ao variarmos a tonalidade de cinza, obtemos uma variação exponencial de material depositado como mostra a Figura 11b. Por outro lado, quando se imprime várias vezes em uma mesma posição usando um dado valor de tonalidade, obtém-se uma deposição linear de material depositado a cada impressão.

2.6 Umidade relativa

Quando se altera a temperatura de um líquido a sua pressão de vapor também sofre alterações, pois a energia das moléculas aumenta influenciando no escape destas da superfície desse líquido até atingir um estado de equilíbrio. Na temperatura em que a pressão de vapor for igual à atmosférica, o líquido estará em ebulição. Para a água, a pressão de vapor pode variar com a temperatura na faixa de 4,58 Torr (em 0° C) até 760,00 Torr (em 100° C). A Equação de Clausius-Clapeyron permite relacionar a temperatura e pressão de vapor para líquidos puros como, por exemplo, a água [72].

$$P_v = P_0 \exp\left(\frac{-L}{RT}\right) \quad (1)$$

onde L é o calor latente por mol, o P_0 é uma constante e R é a constante universal dos gases. De acordo com a Equação 1, podemos perceber que a pressão de vapor cresce rapidamente com o aumento da temperatura. Outra opção para se obter valores de pressão de vapor para substâncias puras relacionando a temperatura é através da Equação de Antoine dada por:

$$P_v = 10^{\left(A - \frac{B}{C+T}\right)} \quad (2)$$

onde A, B e C são denominadas “Constantes de Antoine” e são específicas para cada substância. A Tabela 1 mostra valores para as constantes referentes a água pura. Ressalta-se que as medidas de pressão de vapor apresentados neste trabalho serão apenas para a água pura:

Tabela 1 - Valores das constantes de Antoine para a água.

Constante	Valor
A	7,96681
B	1668,21
C	228,00

Uma vez definido os conceitos de pressão de vapor, podemos definir a umidade relativa como sendo a quantidade de moléculas que escapam da superfície da água (vapor) e ocupam os espaços entre as partículas do ar atmosférico. Esse processo de escape (ou evaporação) de moléculas ocorrerá até que o ar fique saturado de vapor de água atingindo um valor limite de moléculas no ambiente. Este limite depende fortemente da temperatura como mostrado nas equações 1 e 2. Na Figura 12 é ilustrado um diagrama do processo de equilíbrio, em diferentes temperaturas (20, 50 e 100°C). Em 20 °C poucas moléculas escapam e exercem pressão sobre a superfície do líquido. Em 100 °C ocorre um maior escape das moléculas acarretando uma pressão maior.

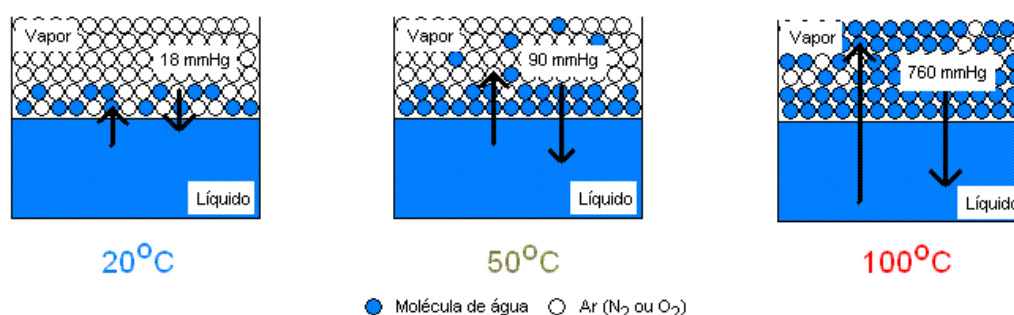


Figura 10 - Representação do escape de moléculas de água da superfície do líquido. (Adaptado de [101])

A forma mais comum de medir o conteúdo de água no ar é através da umidade relativa (RH), denominada Higrometria. Em uma dada temperatura a umidade relativa pode ser determinada pela razão entre a quantidade de umidade no ar e a máxima quantidade de vapor de água que o ar pode conter, ou seja, a razão entre a pressão parcial

do vapor (P_v) da água e a sua pressão de saturação (P_s) [73]. Normalmente a umidade relativa é expressa em porcentagem conforme a seguinte Equação:

$$RH \% = \frac{P_v}{P_s} \cdot 100\% \quad (3)$$

Quando a pressão de vapor se iguala a pressão de saturação a uma determinada temperatura, tem-se o ponto de orvalho. Este ponto indica a temperatura na qual a atmosfera contém a máxima quantidade de água que o ar pode conter, ou seja, o ar se encontra saturado. Nessa temperatura a pressão de vapor se iguala a pressão de saturação e se o ar for resfriado ainda mais a umidade nele contida se condensa. Assim, a umidade relativa dentro de um recipiente fechado pode ser controlada variando a temperatura, e consequentemente variando pressão de vapor [74].

2.7 Sensores e monitoramento de umidade e amônia

Um sensor é um dispositivo capaz de converter estímulos físicos, químicos ou mecânicos, em sinais mensuráveis. Esta conversão se deve ao fato de que, certos materiais, sofrem variações em suas propriedades quando expostos a gases ou umidade, por exemplo. Variações das propriedades elétricas, podem ser mensuradas através de técnicas de caracterizações elétricas em corrente contínua (DC) ou medidas em corrente alternadas (AC). A qualidade de um sensor é determinada por características como: sensibilidade, estabilidade, reprodutibilidade e tempo de resposta. A seguir é apresentada a importância no monitoramento da umidade relativa do ar e o monitoramento das concentrações e riscos de exposição à amônia.

O primeiro sensor de umidade consistia em uma balança onde em um dos seus lados havia um algodão contrabalanceado com um peso. Como o algodão é capaz de absorver ou ceder vapor de água até atingir um equilíbrio com o meio, um desequilíbrio entre os pesos é provocado e este pode ser relacionado com a umidade relativa [75]. A variação da concentração de vapor de água no meio provoca, em alguns materiais, alterações em propriedades conhecidas, como por exemplo alterações nas propriedades elétricas. Estas variações podem ser relacionadas a valores de umidade relativa. O controle da umidade é muito importante em vários setores uma vez que o vapor de água contido no ar pode alterar as especificações e qualidade de produtos.

Como exemplos da importância do monitoramento da umidade, na indústria do papel

este controle é importante para a produção dentro das especificações de gramatura, ou seja, medida da sua espessura e densidade. Para o armazenamento de grãos, esse monitoramento é importante para controle da deterioração e inibir a proliferação de microrganismos e insetos.

A amônia (NH_3) é um gás incolor que pode provocar danos ao homem quando exposto continuamente à concentrações acima de 500 ppm (partes por milhão) e pode ser mortal quando está acima de 5000 ppm [76]. É frequentemente encontrada em altas concentrações na produção de suínos e aviários onde é produzida, juntamente com o metano (CH_4) o ácido sulfídrico e o gás carbônico pela degradação biológicas dos excrementos [57, 58]. Embora no Brasil, não existem limites legais para a exposição contínua de aves à amônia, a classificação de ambientes com concentrações médias são classificados de acordo com a Tabela 2 [78].

Tabela 2 - Classificação para ambientes para a produção de suínos e aviários.

Concentração	Classificação
ppm	
0-1	Muito bom
11-15	Bom
16-20	Médio
21-30	Ruim
31-40	Insalubre

Características como resistência a contaminantes, resposta rápida e linear, independência com a temperatura e baixo custo de produção são desejáveis para a obtenção de sensores de umidade. Por isso, materiais poliméricos têm sido estudados com o propósito de produzir sensores comerciais com estas características. Tais características podem ser encontradas nos polímeros [53, 54] e recentemente vários tipos de polímeros como nanofibras de polianilina [8], poliestireno sulfonado de sódio [80], polipirrol com nanopartículas de TiO_2 [79], policarbonato sulfonado [18] e polisulfona sulfonada [18] também têm sido empregados como sensores.

Nesse sentido, o desenvolvimento de dispositivos capazes de detectar e monitorar a

amônia nessas condições é atualmente um tema de interesse científico e agropecuário.

2.8 Resistividade elétrica

A resistividade é uma propriedade intrínseca da matéria e é definida como

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (4)$$

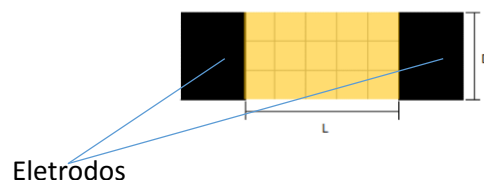
onde E representa o campo elétrico, e J a densidade de corrente no material.

A medida da resistividade elétrica se torna mais adequada do que a medida da resistência, quando se quer uma análise do material. Isso ocorre, pois, a resistividade é relacionada ao material, ou seja, não depende dos parâmetros geométricos da amostra.

Materiais que apresentam uma resistividade independente do campo, em uma dada temperatura, são denominados ôhmicos e a corrente (i) será linearmente proporcional a diferença de potencial (V) aplicada.

$$R = \frac{V}{i} \quad (5)$$

Por exemplo, para um filme com espessura (t), largura D e comprimento L, tem-se:



$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (6)$$

Sendo $A=D \cdot t$, a área da secção transversal do mesmo.

2.9 Resistência de folha

Em filmes finos, uma das técnicas utilizadas no estudo das propriedades elétricas dos materiais consiste no emprego da medida da resistência de folha também conhecida como “*sheet resistance*” [56, 57]. A resistência de folha é definida como a razão, entre a voltagem DC (V) por unidade de comprimento (L), e a corrente (i) por unidade de largura (D). Na Figura 13 ilustra-se uma superfície entre dois eletrodos, destacando o

comprimento e largura. Relacionando estas grandezas matematicamente temos:

$$R_s = \frac{V}{L} \cdot \frac{D}{i} \rightarrow R_s = R \cdot \frac{D}{L} \quad (7)$$

Figura 11 - Representação de uma superfície entre dois eletrodos.

Devido a razão V/i ser a resistência elétrica (R) do material e D/L ser o inverso do número de quadrados de lado D na superfície (n_{sq}), como mostra a Figura 13, podemos escrever a Equação 7 do seguinte modo:

$$R_s = R \cdot \frac{1}{n_{sq}} \quad (8)$$

De acordo com a Equação 8 temos que a resistência de folha tem unidade de $\Omega/\square$. Ao substituir R na Equação 7 pela Equação 6, obtemos a resistividade do material.

$$\rho = R_s \cdot t \quad (9)$$

2.10 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância (EI) é uma das técnicas utilizadas nas caracterizações das propriedades elétricas de materiais, dispositivos e interfaces, sendo eles ôhmicos ou não. Geralmente interpretações dos dados obtidos consistem em três processos: i) com base nas medidas de impedância, primeiramente é construído um modelo de circuito equivalente contendo resistência, capacitância e outros elementos, que represente o objeto a ser examinado; ii) os valores destes elementos são determinados usando algum método de ajuste de curvas; e iii) finalmente estes valores são analisados em função dos parâmetros experimentais.

A impedância é definida por resistências e reatâncias encontradas pela corrente ao fluir pela amostra e expressa a variação na intensidade da corrente e no seu atraso em relação a voltagem alternada aplicada (deslocamento de fase). O conceito de impedância elétrica foi introduzido por Heaviside em 1880 e logo foi desenvolvida em termos de diagramas vetoriais e representações complexas por Kennelly e Steinmetz [83]. O sinal de entrada pode ser uma tensão alternada, definida na seguinte forma:

$$V(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (10)$$

onde $V(t)$ é o potencial no tempo t , V_0 é a amplitude estacionária do sinal, ω é a frequência angular ($\omega=2\pi f$) e j é a unidade imaginária. Neste caso a resposta também será na forma alternada. Ou seja:

$$I(t) = I_0 e^{j(\omega t + \theta)} \quad (11)$$

sendo, θ o deslocamento de fase (θ) e I_0 a amplitude da corrente.

Em resumo, ao aplicar uma tensão alternada, obteremos uma corrente também alternada e a razão entre estas duas grandezas é definido como a impedância do sistema:

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \theta)}} \quad (12)$$

Em termos complexos, a impedância complexa Z^* assume a forma $Z^* = \mathbf{a} + j\mathbf{b}$, onde $\mathbf{a}$ representa a projeção real (Z') da impedância e $\mathbf{b}$ a projeção imaginária (Z''). Desta forma a impedância pode ser descrita por duas representações.

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (13)$$

Isso define o plano de Argand-Gauss ou plano complexo, apresentado na Figura 14, que é constantemente usado tanto em matemática e em engenharia de circuitos eletrônicos.

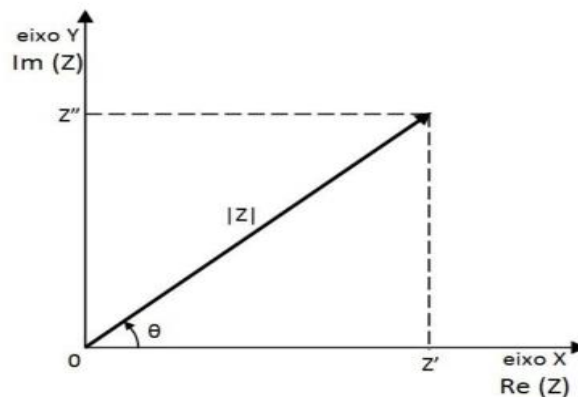


Figura 12 - Representação vetorial da Impedância usando coordenadas retangulares e polares

A representação gráfica onde a parte imaginária da impedância está em função da parte real é denominada gráfico de Nyquist, e a representação onde a magnitude e a fase da impedância estão em função da frequência é conhecida como gráfico de Bode. Cada ponto do gráfico de Nyquist é a impedância em uma única frequência.

Como mencionado acima, a impedância é por definição uma grandeza complexa sendo real quando a diferença de fase é nula. Quando não há defasagem, o material analisado apresenta um comportamento puramente resistivo. Na Figura 15a mostra-se o

diagrama de Nyquist para um resistor, o qual consiste apenas de um ponto no eixo real, pois, a impedância para um resistor é R , ou seja, não varia com a frequência.

$$Z_R^* = Z' = R \quad (14)$$

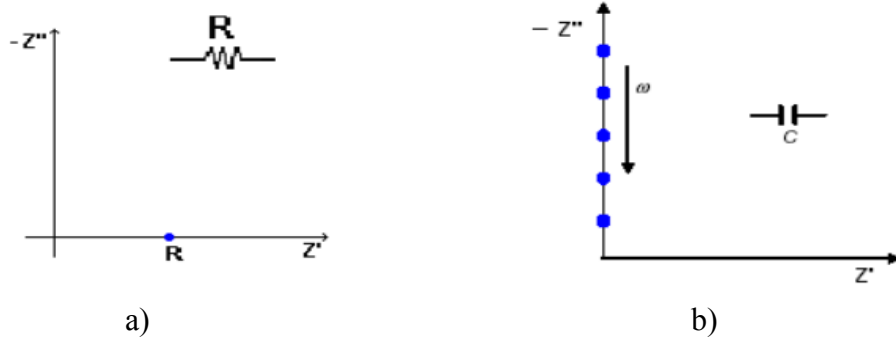


Figura 13 - (a) Diagrama de Nyquist para um resistor com resistência R . (b) Diagrama de Nyquist para um capacitor com capacitância C .

Para um capacitor, que apresenta uma defasagem de 90° , a impedância é dada pela Equação 15 e o seu diagrama de Nyquist é apresentado na Figura 15b.

$$Z_C^* = Z'' = \frac{1}{j\omega C} \quad (15)$$

Logo, com o resultado da combinação destes dois componentes básicos, resistor e capacitor, podemos ter circuitos RC em série ou em paralelo. Um circuito RC em paralelo foi o modelo proposto por Maxwell para representar um dielétrico atribuindo os processos dissipativos a resistência R e os processos acumulativos ao capacitor C [73,74].

Para o caso de um circuito RC em paralelo, a impedância total do sistema é dada por:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{R}{1+j\omega RC} \quad (16)$$

Com os devidos tratamentos matemáticos, a Equação 16 pode ser escrita como uma parte real e uma parte imaginária:

$$Z^* = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - \frac{j\omega CR^2}{1+(\omega RC)^2} \quad (17)$$

Expressando a parte real em função da parte imaginária, a Equação (17) pode ser escrita como:

$$-Im(Z^*) = \omega RC \cdot Re(Z^*) \rightarrow \omega RC = \frac{-Im(Z^*)}{Re(Z^*)} \quad (18)$$

Ou seja, quando temos $Im(Z^*) = Re(Z^*)$, temos que:

$$RC = \frac{1}{\omega} \quad (19)$$

O produto RC, denominado tempo de relaxação, é o tempo para que o capacitor alcance 63% da sua capacidade de armazenamento de carga. Substituindo a relação apresentada na Equação 18 na parte real da Equação 17, temos:

$$Re(Z^*) = \frac{R}{1 + \left(\frac{-Im(Z^*)}{Re(Z^*)}\right)^2} = \frac{R.Re(Z^*)^2}{[Re(Z^*)]^2 + [-Im(Z^*)]^2} \quad (20)$$

$$[Re(Z^*)]^2 + [-Im(Z^*)]^2 - R.Re(Z^*) = 0 \quad (21)$$

Completando o quadrado da Equação acima, então:

$$[Re(Z^*)]^2 - R.Re(Z^*) + \frac{R^2}{4} + [-Im(Z^*)]^2 = \frac{R^2}{4} \quad (22)$$

$$\left[Re(Z^*) - \frac{R}{2}\right]^2 + [-Im(Z^*)]^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (23)$$

A Equação 23 descreve uma circunferência centrada em $(R/2, 0)$ e de raio $R/2$. Com isso, o diagrama de Nyquist para um circuito RC em paralelo será um semicírculo com raio igual a R . Quando se adiciona uma resistência em série com o circuito RC, a soma da impedância desta resistência desloca a origem do semicírculo para a direita no eixo da impedância real (Z') como mostra a Figura 16.

Na prática encontra-se frequentemente situações em que as curvas mostradas acima não estão bem definidas. Assim, é necessário o auxílio de softwares para realizar os ajustes e obter os valores dos elementos que compõem o circuito equivalente apropriado para cada caso.

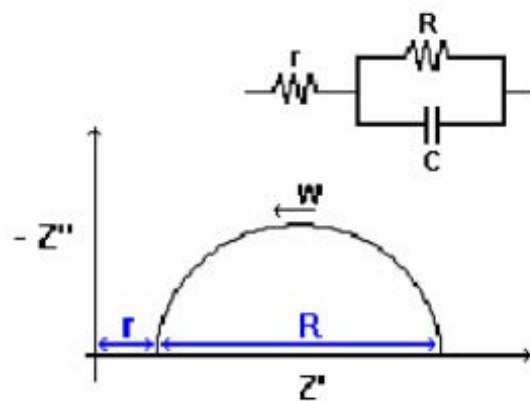


Figura 14 - Representação do diagrama de Nyquist para um circuito RC em paralelo ligado em série com um resistor R .

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Serão apresentados neste capítulo os materiais e métodos utilizados para a produção das tintas poliméricas bem como o procedimento para impressão dos dispositivos. Além disso, descreve-se a configuração experimental para o controle de umidade e amônia.

3.1 Materiais e equipamentos

Os materiais utilizados para a preparação dos sensores correspondem basicamente das “tintas” de PEDOT e PANI e o substrato. Para o preparo de “tinta” de PANI utiliza-se Anilina obtida da Sigma Aldrich®, solvente N-metil-pirrolidona (NMP) produzida pela Mallickrodt® e amônia da Cinética®. Para a “tinta” de PEDOT usou-se o PEDOT:PSS “conductive grade” adquirido da Sigma Aldrich® diluído em água deionizada. E finalmente, como substrato usou-se papel sulfite (PS), vegetal (PV) e folhas de politereftalato de etileno (PET).

As impressões das tintas poliméricas formuladas foram realizadas com uma impressora térmica comercial deskjet da linha Hewlett-Packard (HP) série D2460 (ver Figura 18). A única adaptação necessária para fabricação dos sensores impressos foi a preparação do cartucho preto para receber as tintas poliméricas. Devido ao fato de que não há disponibilidade de cartuchos novos e vazios para a compra, utilizou-se cartuchos para impressora HP 21 pretos, novos ou mesmo usados. Os cartuchos foram abertos, sua esponja interna e o filtro foram removidos e uma limpeza foi realizada para total remoção dos resíduos de tinta comercial. Para isto, utilizou-se álcool 2-propanol e água deionizada. Cartuchos abertos ficam expostos à contaminação do ar, podendo acarretar possíveis entupimentos e oxidação nas partes metálicas. Por esse motivo, os cartuchos foram armazenados num recipiente fechado, com água deionizada e NMP e/ou 2-propanol. O NMP faz parte da composição das tintas comerciais, em cerca de 2% em peso. Uma de suas funções é evitar a solidificação da tinta nos bicos de impressão. O álcool 2-propanol é um composto com menos de 1% de água em sua composição, o que leva a oxidação de metais quase nula, é miscível em NMP e ajuda a evitar a oxidação dos circuitos metálicos no interior do cartucho. Os cartuchos a serem usados para a impressão de PANI e PEDOT:PSS foram previamente lavados com água deionizada e submetidos a banho ultrassônico por 30 min antes de cada uso. A secagem foi feita utilizando-se um secador de cabelo comum e uma bomba de vácuo.

A tinta de PANI foi produzida a partir da síntese química deste polímero, cujo procedimento está descrito nas referências 46 e 60. No processo obtêm-se a PANI no estado dopado (sal esmeraldina), pó verde escuro. Este é então desdopado (base esmeraldina) e manipulado em almofariz de porcelana para deixá-lo mais fino para, assim, dissolvê-lo melhor no NMP. A PANI foi adicionada ao solvente sob constante agitação magnética e a solução resultante, PANI/NMP, de coloração azul, foi mantida sob agitação por 24 horas.

Para se obter uma tinta de PANI adequada para uso na impressora jato de tinta foi adotada como referência a composição da tinta preta comercial para utilização em impressoras térmicas pertencentes à série C9351 da HP, fornecida pela sua ficha de dados de segurança [85]. Nas Tabelas 2 e 3 são mostradas as propriedades das tintas comerciais pretas e sua composição, respectivamente.

Tabela 3 - Propriedades das tintas pretas comerciais.

Propriedades	Valor
Densidade	1-1,2g/ml
pH	7,8-8,4
Ponto de ebulição	>93°C
Viscosidade	>2

Tabela 4 - Composição das tintas pretas comerciais.

Componentes	% por peso da solução
Água	>70
metil-2-pirrolidona	<15
Negro de fumo	<5
Álcool isopropílico	<5

Para preparar as tintas de PANI o método adotado consiste na adição de pequenos volumes de água deionizada na solução de PANI/NMP. Este processo tem o intuito de regular a tensão superficial, a viscosidade e principalmente baixar o ponto de ebulição da solução de PANI/NMP. Esta dissolução é possível porque o NMP é miscível em água pura. O procedimento se baseia no fato de que as tintas comerciais de impressora térmicas são compostas em mais de 70% água (em peso), como é visto na Tabela 2. Com

este método, formulou-se “tintas” de PANI, contendo uma concentração fixa da solução de PANI/NMP, mas com a introdução de diferentes volumes de água. A finalidade desse processo é saber, experimentalmente, quais destas concentrações estariam adequadas aos parâmetros de fluidez, necessários para a impressão jato de tinta térmico. Assim, a solução que apresentou melhores resultados para realizar o processo de impressão das “tintas” de PANI é composta por PANI/NMP, na concentração de 10mg/ml, com a adição de 25% e 50%, em volume, de etileno-glicol e água ultra pura (Milli-Q), respectivamente. A solução de PANI para impressão foi filtrada lentamente, com um filtro Millipore de 0,45 micrometros de diâmetro, e armazenada em tubo de vidro tampado a temperatura ambiente, e em local com pouca luminosidade.

As tintas de PEDOT são relativamente mais fáceis de se preparar, em comparação ao preparo das “tintas” de PANI. O PEDOT:PSS já se encontra diluído em água e para a obtenção das “tintas” de PEDOT:PSS foi necessário apenas preparar uma solução contendo 50% de PEDOT:PSS, 25% de etileno-glicol e 25% de água Milli-Q.

Ambas as tintas poliméricas, obtidas com os parâmetros acima apresentados, demonstraram uma deposição com uniformidade satisfatória e sem entupimento dos cartuchos de impressão. Assim, estes parâmetros foram mantidos constantes para os dispositivos produzidos independente dos substratos utilizados.

Para as caracterizações dos dispositivos foram utilizados os seguintes equipamentos: i) Eletrômetros da marca Keithley modelo 617 e 2420, usados como fontes de tensão e de corrente, respectivamente, para caracterizações elétricas em corrente constante (DC); ii) analisador de impedância: equipamento da marca Solartron com interface 1260, usado para caracterizações elétricas em corrente alternada (AC); iii) Banho Maria modelo 521/D da Nova Ética usado para o controle de umidade; iv) microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Zeiss e v) Microscópio de Força Atômica (AFM) utilizados para as caracterizações morfológicas. Outros equipamentos de uso pontual serão citados durante o texto.

3.2 Controle da quantidade de material depositado

Para obter a quantidade de material depositado em função do sistema RGB utilizado na impressão, foram realizada cinco impressões de PEDOT:PSS com diferentes valores de RGB sobre uma área de 10 cm² em papel vegetal como mostra a Figura 17.

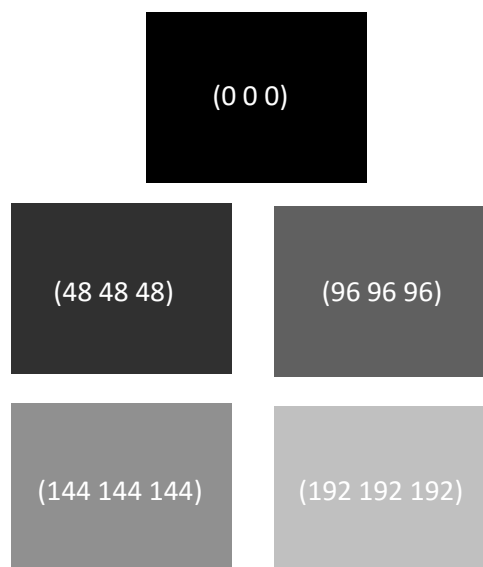


Figura 15- Impressões com diferentes RGBs e número de impressão igual à 5 sobre áreas de 10 cm².

As amostras foram pesadas com o uso de uma balança analítica. Os valores de densidade superficial média (D_s) foram calculados e relacionados com a tonalidade de cinza (T) e o número de impressões utilizados.

3.3 Design dos dispositivos impressos

Para o processo de impressão dos eletrodos e camada ativa, utilizou-se a resolução 600x600 dpi e, através do sistema de composição de cores (RGB) do software *Microsoft Word*®, foram impressas camadas com diferentes tonalidades dentro da escala de cinza.



Figura 16 - Foto da impressora HP Deskjet D2460, utilizada para deposição jato de “tintas” de PANI e PEDOT.

Os dispositivos constituem-se de camadas de material ativo (PANI), impressa entre duas terminações (PEDOT:PSS) também impressas, denominados neste texto de eletrodos, cujas formas geométricas são apresentadas nas Figuras 19a (faixa de PANI), 19b (terminações de PEDOT) e 19c (dispositivo completo). As impressões dos

dispositivos foram realizadas de modo com que os eletrodos cubram uma pequena parte das extremidades da camada ativa garantindo, assim, uma melhor uniformidade no contato e, conseqüentemente, uma melhor transferência de cargas entre eles. Outra alternativa para aumentar a quantidade de material depositado, foi imprimir mais de uma vez na mesma posição, ou seja, variou-se também o número de impressões. A área da camada ativa de PANI é de $0,73 \text{ cm}^2$, com razão entre largura e comprimento (L/C) igual à 0,561, e para os eletrodos foram de aproximadamente $0,6\text{cm} \times 0,5\text{cm}$.

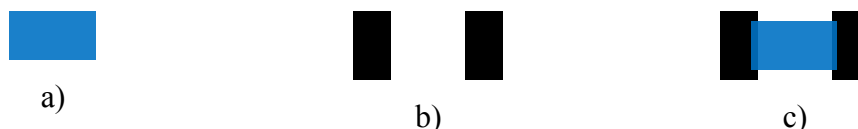


Figura 17 - Ilustrações das etapas para a fabricação dos dispositivos impressos via jato de tinta.

Estes padrões foram impressos sobre papel sulfite, vegetal e PET variando a quantidade de material depositado e mantendo suas dimensões constantes.

3.4 Processo de dopagem dos dispositivos

Como na formulação da “tinta” usada para impressão, a PANI encontra-se na forma base esmeraldina (EB), ou seja desdopada e portanto apresenta valores de condutividades baixos próximos de isolantes [86], é necessário dopá-la após o processo de impressão para que a camada ativa tenha condução elétrica. Para isso, a rota escolhida para processo de dopagem, consiste na exposição do dispositivo ao vapor de HCl por 40 minutos e, logo após, expor ao ambiente por 24h para que o excesso de HCl evapore. A PANI dopada tem como característica a coloração esverdeada como ilustra a Figura 20. A dopagem do dispositivo foi realizada dentro de um recipiente fechado de vidro (300 ml), com 1ml de HCl em seu interior.



Figura 18 - Ilustração do dispositivo dopado.

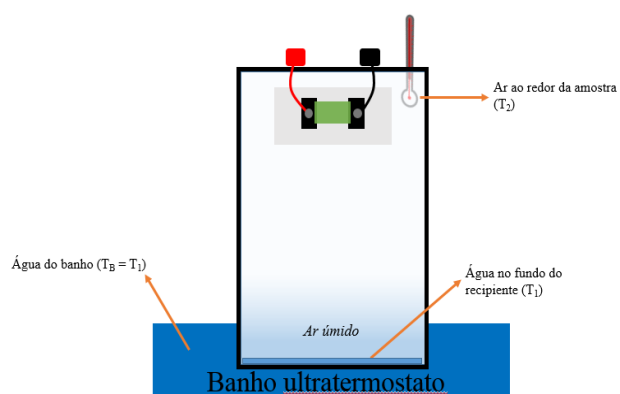
3.5 Caracterização DC e configuração experimental para o controle da umidade e amônia no ambiente

As medidas de caracterização elétricas foram: corrente em função do tempo (I vs. T) sob aplicação de voltagem constantes, corrente em função da voltagem (I vs. V), com voltagem variando ciclicamente; voltagem em função do tempo (U vs. T) aplicando corrente constante; impedâncias em função da frequência (Z^* vs. f) aplicando uma voltagem AC. de 100mV e variando a frequência de 10^{-1} até 10^6 Hz. Todas as medidas foram realizadas em ambiente com umidade relativa controlada.

Para o controle da umidade, em um frasco fechado foi adicionado um pequeno volume de água em sua parte inferior e este foi deixado em banho Maria de modo que apenas a parte inferior do frasco entrasse em contato com a água, como mostra a ilustração na Figura 21a. Através do controlador de temperatura do banho, é possível obter diferentes valores para a temperatura da água e essa entra em equilíbrio com a água no interior do frasco. Com base na diferença de temperatura entre a água no inferior do frasco (T_1) e a temperatura do ar na região onde se situa a amostra (T_2) é possível calcular os valores de umidade relativa ao redor do sensor com o auxílio da equação empírica de Antoine, Figura 21b.

Para o controle do percentual de gás amônia no ambiente utilizou-se o mesmo frasco usado para o controle de umidade, onde pequenas quantidades de ar saturado com vapor de amônia, provenientes de um balão volumétrico contendo amônia no seu interior, eram injetadas com uma seringa como ilustrada na Figura 21c. A concentração de amônia foi determinada entre a razão do volume de gás injetado (V_g) e o volume do frasco (V_F) descrita na Equação 24:

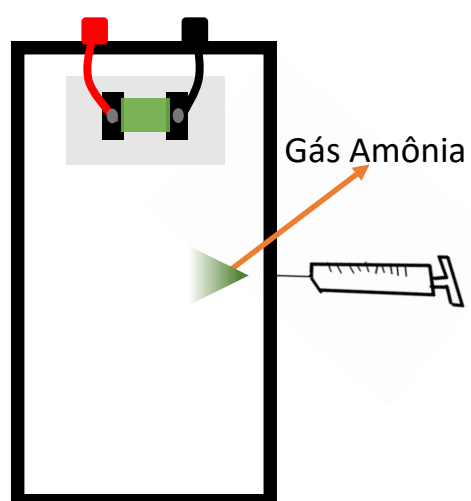
$$\% C_{Amônia} = \frac{V_g}{V_F} \cdot 100 \quad (24)$$



a)



b)



c)

Figura 19 - (a) Ilustração da câmara para controle de umidade. (b) Banho ultratermostato. (c) Configuração experimental para controle da quantidade de amônia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para os sensores a base de PANI/PEDOT impresso sobre o papel e o PET. Na seção 4.1 é apresentado o controle de material dispensado pelos bicos de injeção dos cartuchos da impressora HP inkjet. Na seção 4.2 é apresentada a caracterização morfológica dos filmes impressos sobre os substratos. Na seção 4.3 são discutidos os resultados para a deposição de PEDOT:PSS impresso por jato de tinta bem como a caracterização elétrica dos dispositivos. A aplicação dos dispositivos impressos como sensor de umidade será apresentada na seção 4.4 e como sensores de amônia na 4.5.

4.1 Controle de material depositado por inkjet

O controle da quantidade e da uniformidade com que o material é depositado pela técnica de impressão inkjet é de fundamental importância. Tal controle, permite tanto minimizar os defeitos da superfície dos substratos quanto estimar espessuras dos filmes formados. A Figura 22 apresenta a densidade superficial em função da tonalidade quando se imprime uma única camada de PEDOT:PSS. Observa-se um crescimento exponencial da densidade superficial com o aumento da tonalidade o que está diretamente ligada à quantidade de tinta expelida pelo cartucho preto das impressoras comerciais como apresentado na seção 2.5.

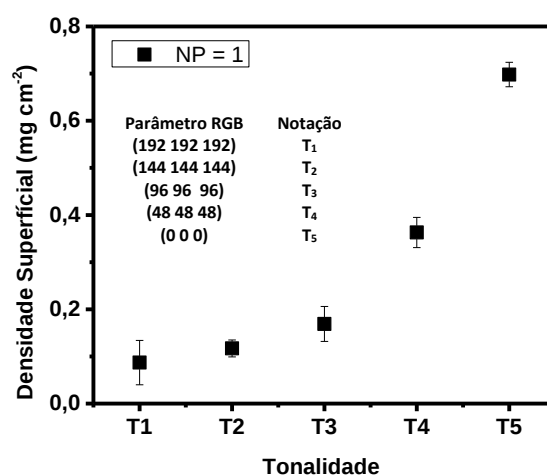


Figura 20 – Relação entre a densidade de material depositado e a tonalidade utilizada em uma única impressão.

Para maior clareza, os valores de densidade superficial para uma única impressão (D_0)

foram relacionados e apresentados na Tabela 4.

Tabela 5 - Reação entre os parâmetros RGBs e a densidade superficial (D_0) de material depositado a cada impressão.

Parâmetro RGB	$D_0(\text{mg.cm}^{-2}) / N_p$	Desvio Padrão	Notação
(192 192 192)	0,09	0,047	T1
(144 144 144)	0,12	0,018	T2
(96 96 96)	0,17	0,037	T3
(48 48 48)	0,36	0,032	T4
(0 0 0)	0,70	0,026	T5

Assim, a densidade superficial (D_s) para qualquer número de impressões (N_p) pode ser obtida pela seguinte relação:

$$DS = (Tx) \cdot (NP) \quad (25)$$

Entende-se, nessa dissertação, o termo “densidade superficial” como sendo a quantidade de material, expelido pelo cartucho de impressão por centímetro quadrado. Nas Figuras 23a e 23b são apresentadas, respectivamente, medidas de transmitância em função do N_p , quando se utiliza a tonalidade máxima (T5), e a densidade superficial (D_s) para as tonalidades T1 à T5.

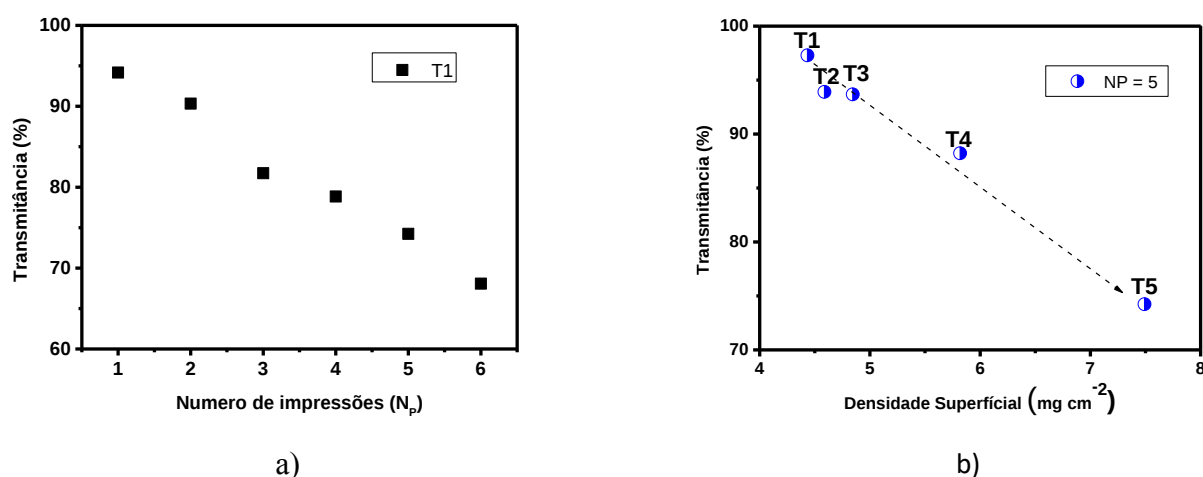


Figura 21 - (a) Relação entre a transmitância e o número de impressões em uma mesma tonalidade. (b) Relação entre a transmitância e densidade superficial de material impresso para um mesmo número de impressão.

Os valores de transmitância apresentaram uma relação linear com o aumento do

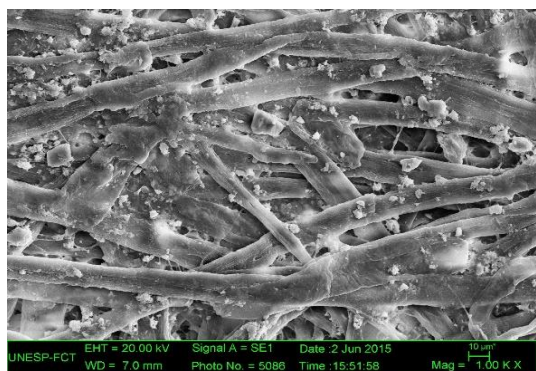
número de impressões, evidenciando que a densidade superficial foi a mesma a cada impressão. Para o mesmo número de impressões, ao usar tonalidades menores, como T1, podemos obter filmes mais finos em relação à filmes usando tonalidade T5. Por outro lado, a irregularidade da superfície e porosidade do substrato pode dificultar a formação de filmes o que torna necessário um maior valor de densidade superficial para que estes defeitos sejam minimizados. Estes dois fatores, irregularidades da superfície e espessura do filme, são de fundamental importância para se obter dispositivos com bom desempenho. Por exemplo, na produção de sensores, a espessura da camada ativa pode estar ligada diretamente com a sensibilidade do dispositivo. Já na produção de eletrodos, a irregularidade acarreta em uma diminuição da condutividade elétrica o que torna necessário tratamentos de superfície.

4.2 Morfologia dos substratos e dos filmes impressos

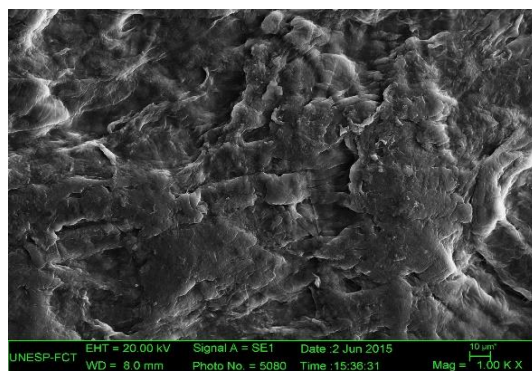
Ao imprimir sobre substratos com alta rugosidade e/ou porosidade, como o papel sulfite, parte da tinta difunde para o interior deste material se alojando entre as fibras de celulose e outra se acomoda sobre estas. Assim, a condução elétrica das amostras impressas sobre papel dependerá da distribuição do material entre e sobre as superfícies. Nesta seção, serão apresentadas imagens da superfície dos substratos e dos filmes formados sobre eles. Discussões sobre as irregularidades destas superfícies bem como a minimização de defeitos também serão abordadas no decorrer desta seção.

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

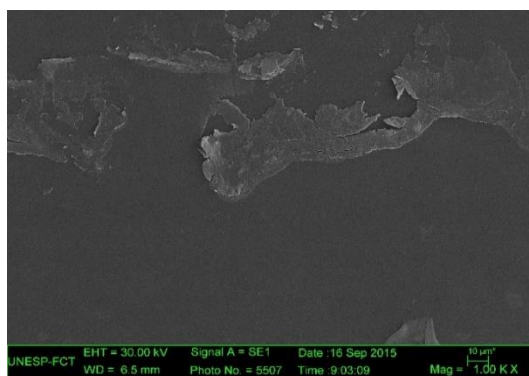
Nas Figuras 24a, 24b e 24c são apresentadas, respectivamente, imagens da superfície do papel sulfite, vegetal e do PET obtidas por MEV com ampliação de 1000 vezes. No papel sulfite, as fibras de celulose formam um emaranhado resultando em uma grande irregularidade na sua superfície e estrutura. No papel vegetal, é observado uma maior compactação das fibras de celulose o que torna a superfície e estrutura mais regular. Esta diferença estrutural é uma das responsáveis por permitir uma maior transmitância da luz no papel vegetal do que no sulfite. O substrato plástico apresenta uma superfície mais, plana, lisa e com menores imperfeições.



a)



b)

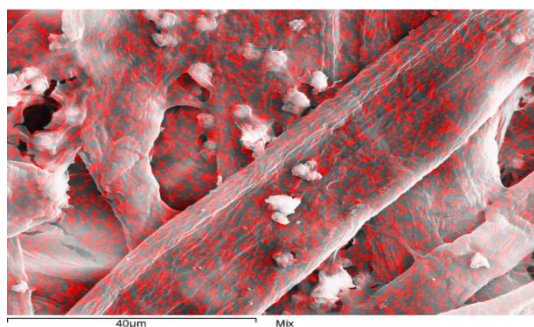


c)

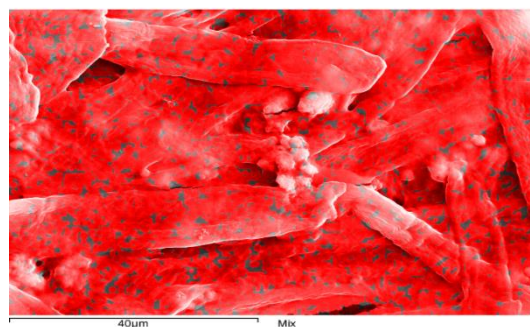
Figura 22 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície do papel sulfite (a) papel vegetal (b) e poliéster (c).

Na Figuras 25 apresenta-se um conjunto de imagens obtidas a partir do sinal EDS para o enxofre. Foi escolhido este elemento por ser um dos constituintes da molécula do PEDOT:PSS e que não está presente na estrutura do papel. Assim, as regiões vermelhas indicam a presença do enxofre, e portanto a forma com que o PEDOT:PSS se distribui no papel sulfite.

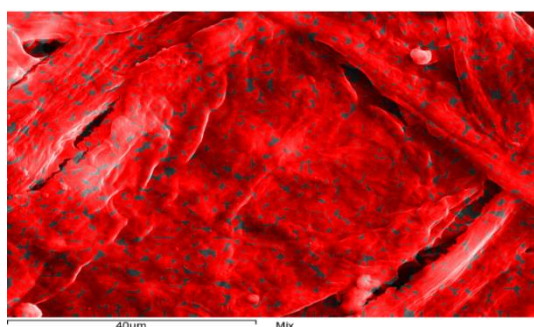
As Figuras 25a, 25b, 25c apresentam a distribuição do PEDOT:PSS quando se imprime, por inkjet sobre o sulfite, com densidades superficiais de 1,4; 2,1 e 2,8 mg.cm^{-2} , respectivamente. Na Figura 25d é apresentada, em vista lateral, a distribuição do material no volume do papel quando depositado 2,8 mg.cm^{-2} sobre a sua superfície.



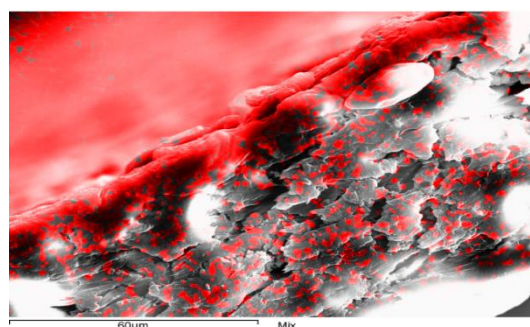
a)



b)



c)



d)

Figura 23 - Imagens de EDS apresentando a intensidade do sinal de enxofre (regiões em vermelho) quando se tem diferentes densidades de material impressa sobre o papel sulfite. (d) Vista lateral do papel após receber 2.792 mg.cm^{-2} de material impresso.

É possível observar, ao imprimir com a densidade superficial de $1,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ (Fig. 25a), a presença de pequenos pontos vermelhos espalhados sobre o papel. Quando a densidade aumenta para $2,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ (Fig. 25b), nota-se uma grande concentração do polímero condutor sobre o papel formando um filme contínuo, mas com defeitos e buracos e com $2,8 \text{ mg.cm}^{-2}$ (Fig. 25c) observa a diminuição destes defeitos. Portanto, com densidade superficial a partir de $2,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ forma-se um filme de PEDOT:PSS e, o aumento desta densidade, contribui para a redução dos defeitos na estrutura do filme e aumento da sua espessura.

4.2.2 Microscopia Ótica (MO)

A cada impressão, micro gotas de tintas são expelidas pelos bicos do cartucho. Em substratos porosos e/ou rugosos essas gotas se difundem para o interior e, devido as

imperfeições, se espalham com facilidade sobre a superfície. Já em substratos mais compactos e lisos, como o plásticos e vidros, as gotas permanecem na superfície e, em especial nas superfícies hidrofóbicas, apresentam elevados ângulos de contatos dificultando o recobrimento e a percolação. Assim, tanto a área efetiva do recobrimento (percentual de área recoberta) quanto à forma deste recobrimento e percolação das gotas (criação de caminhos de condução) torna-se assuntos de interesse durante o processo de impressão.

Para uma melhor molhabilidade do substrato, os mesmos foram tratados com plasma durante cinco minutos. As imagens apresentadas nas Figuras 26a e 26b são fotografias de gotas da tinta de PEDOT:PSS, depositadas com uma pipeta, sobre um substrato de PET sem o tratamento (Figura 26a) e com o tratamento por plasma (Figura 26b).

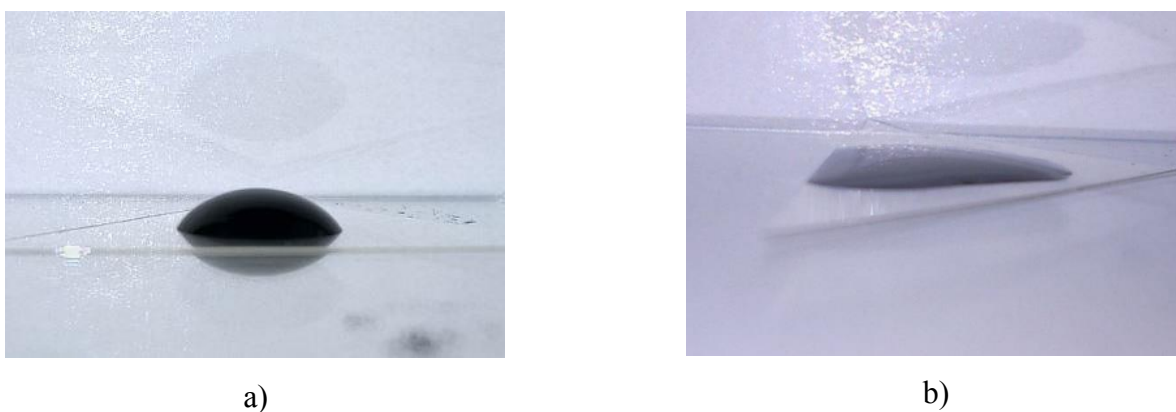


Figura 24 - (a) Gota da tinta de PEDOT:PSS preparada para impressão sobre o substrato PET sem tratamento por plasma. (b) Gota da tinta de PEDOT:PSS preparada para impressão sobre o substrato PET após tratamento por plasma.

E possível observar que a gota sobre o substrato tratado com plasma se espalha melhor e, conseqüentemente, cobre uma maior área em comparação à superfície não tratada. Este resultado mostra que o tratamento por plasma melhorou a molhabilidade do PET em relação à tinta de PEDOT:PSS que é composta por mais de 70% de água.

A microscopia ótica foi realizada em impressões de PEDOT:PSS sobre o PET afim de se obter informações sobre a distribuição da tinta impressa. As Figuras 27a e 27b apresentam imagens da superfície de um substrato não tratado após a realização de duas e dez impressões, respectivamente, de PEDOT:PSS com a tonalidade T5. Já as Figuras 27c e 27d são imagens para os substratos com as mesmas condições de impressão e tratados com plasma por cinco minutos.

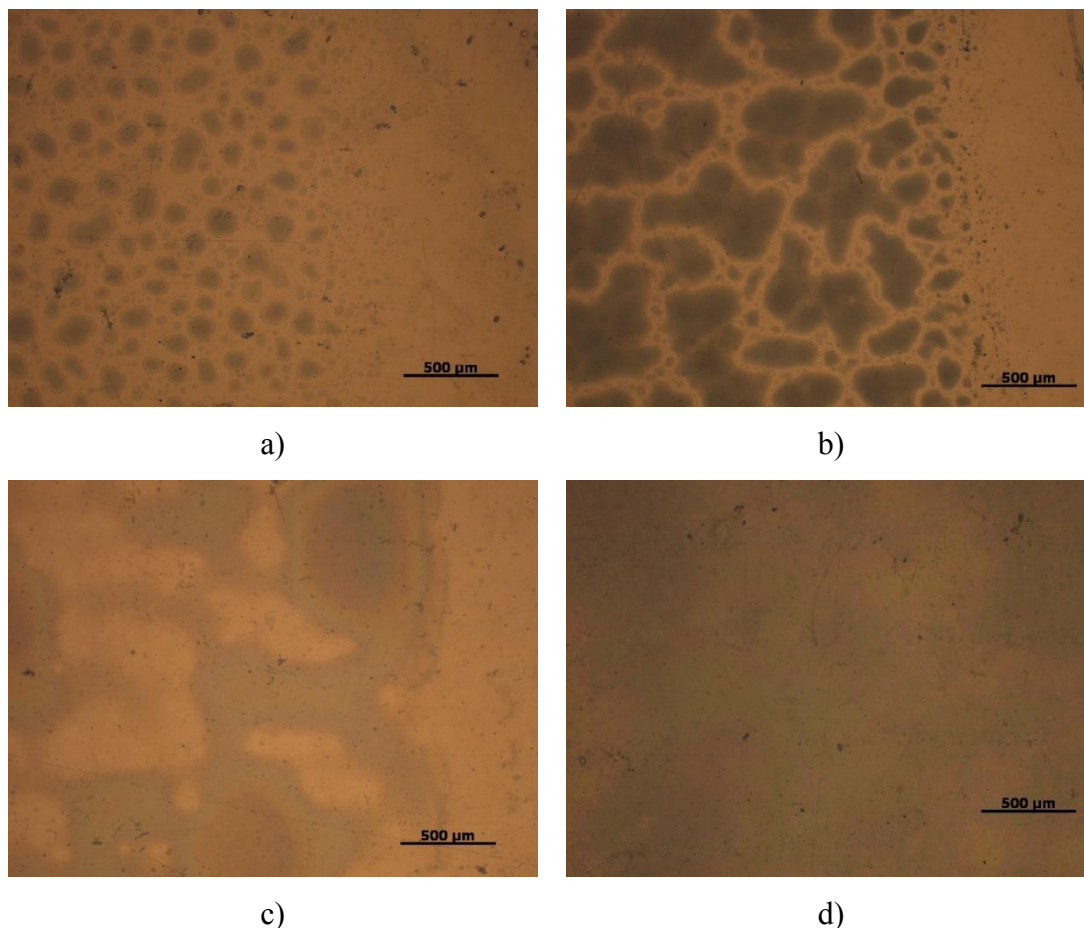


Figura 25 - (a) Duas impressões sobre o PET sem tratamento por plasma. (b) Dez impressões sobre o PET sem tratamento por plasma. (c) Duas impressões sobre o PET após tratamento por plasma. (d) Dez impressões sobre o PET após tratamento por plasma.

Quando não há tratamento com plasma, podemos perceber a formação de pequenas gotas formando “ilhas” do polímero sobre a superfície. Quando se aumenta o número de impressões, e consequentemente a quantidade de material impresso, há um crescimento destas ilhas porém não há a formação de caminhos (percolação) para que a corrente elétrica flua. Porém, ao tratar o PET com plasma, as gotas espalham sobre a superfície de modo a formar regiões recobertas e interligadas (regiões escuras, Figura 27c) e quando aumenta o número de impressões obtém-se um filme contínuo sobre a superfície.

O tratamento por plasma em substratos plásticos demonstrou-se de fundamental importância na produção de filmes impressos por jato de tinta por promover molhabilidade e, consequentemente, percolação do filme formado sobre estas superfícies. Assim, ressalta-se que, todos os substratos plásticos utilizados nesta dissertação foram previamente tratados por cinco minutos por plasma.

4.2.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Como discutido anteriormente, as imperfeições da superfície do substrato influenciam diretamente no desempenho do filme formado. Para análise da superfície dos substratos, imagens de AFM foram realizadas para o papel sulfite (Figura 28a), papel vegetal (Figura 28b) e do PET tratado por plasma (Figura 28c).

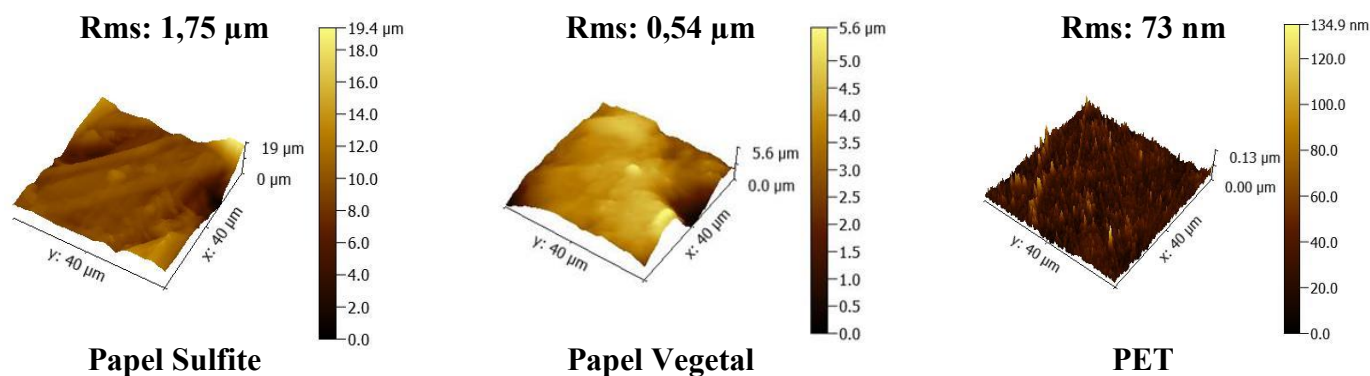


Figura 26 - Imagens de AFM para o (a) papel sulfite. (b) papel vegetal e (c) PET sem impressões de PEDOT:PSS sobre a superfície.

Como esperado, devido a uma maior compactação das fibras de celulose, o papel vegetal possui uma rugosidade menor que o sulfite. Já o PET apresenta uma superfície menos rugosa do que os demais substratos. Esta rugosidade, por aumentar a área efetiva, tem grande influência na estrutura e desempenho elétrico do filme impresso.

O conjunto de imagens da Figuras 29 apresenta, respectivamente, as superfícies dos substratos recoberta com PEDOT:PSS por jato de tinta com $3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ de material impresso nos três substratos.

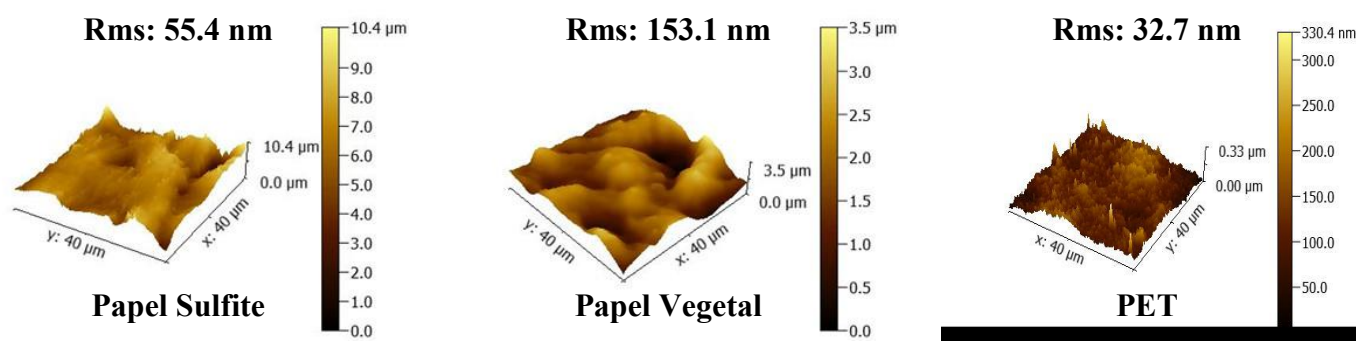


Figura 27 - Imagens de AFM para o (a) papel sulfite. (b) papel vegetal e (c) PET com $3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ de PEDOT:PSS impresso sobre a superfície.

Ao imprimir uma densidade superficial de $3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ de PEDOT:PSS, é observada reduções na rugosidade das superfícies. Houve uma redução de 31,6 vezes na rugosidade do papel sulfite enquanto a redução para papel vegetal foi de 3,5 vezes e para o PET de 2,2 vezes. Estas diferenças se devem ao fato de que o papel sulfite apresenta maiores imperfeições e porosidade. Portanto, ao imprimir PEDOT:PSS sobre substratos muito rugosos, parte do material depositado se difunde para o interior e outra parte contribui para a redução dos defeitos superficiais (rugosidade). Substratos mais compactos e menos rugosos, necessitam-se de uma menor quantidade de material para que os defeitos sejam minimizados resultando na formação de filmes mais espessos.

4.3 Caracterizações elétricas dos dispositivos impressos

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações elétricas dos dispositivos impressos via jato de tinta. Na seção 4.3.1 serão apresentadas medidas de resistência de folha em função da densidade superficial de material impresso em diferentes substratos visando a aplicação do PEDOT:PSS como eletrodos. Na seção 4.3.2 serão apresentadas as caracterizações elétricas para os dispositivos desdopados em função do número de impressões da camada de PANI entre os eletrodos de PEDOT:PSS. A seção 4.3.3 apresenta, as mesmas caracterizações da seção anterior, porém para os dispositivos dopados.

4.3.1 Medidas DC para impressões de PEDOT:PSS

Pela equação 9, considerando um regime ôhmico, temos que a resistência de folha é inversamente proporcional à espessura do filme. Para filmes impressos, esta espessura (t) está relacionada com a densidade de material depositado da seguinte forma:

$$t = N_p \alpha \quad (28)$$

Onde α é o acréscimo de material a cada impressão, que é dado pela razão da densidade de superfície a cada depositada (D_S) pela densidade volumétrica do material (D_V)

$$\alpha = \frac{D_S}{D_V} \quad (29)$$

e N_p representa o número de vezes que se imprime na mesma posição. Assim, podemos reescrever a equação 9 como:

$$R_s = \rho \frac{D_v}{D_s} = \frac{1}{D_s} \cdot C \quad (30)$$

Onde o produto ρD_v é constante ($C = \rho D_v$). Ou seja, em um regime ôhmico, a resistência de folha é inversamente proporcional a densidade superficial de material impresso.

Para investigar a relação descrita acima, foram realizadas medidas elétricas para amostras com até 5 impressões (N_P) de PEDOT:PSS, usando a tonalidade T5, sobre o papel sulfite e vegetal. Nas Figuras 30a e 30b são apresentadas curvas de Corrente vs. Tensão (I vs. V) para os diferentes valores de densidade superficial de PEDOT:PSS impresso sobre o papel sulfite e papel vegetal, respectivamente. Variou-se a tensão entre -1 e 1V em um período de 42 segundos.

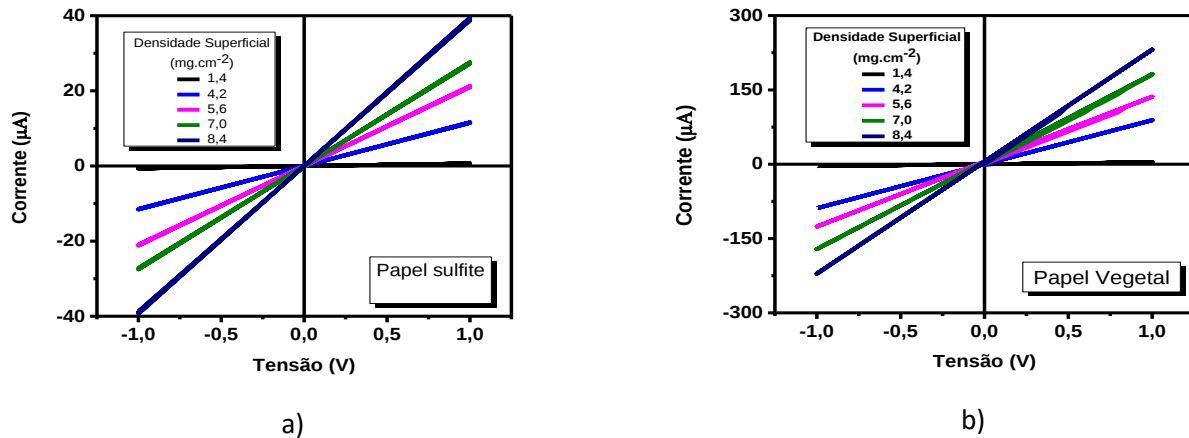


Figura 28 - (a) Curvas de I vs. V para diferentes valores de densidade superficial sobre o papel sulfite. (b) Curvas de I vs. V para diferentes valores de densidade superficial sobre o papel vegetal.

As medidas de I vs. V demonstraram uma linearidade, tanto no papel sulfite quanto no papel vegetal, e histerese desprezível. Nas mesmas condições, a corrente é maior no papel vegetal do que no sulfite. É evidente pelas Figuras 30a e 30b que, a cada impressão há um acréscimo nos valores de corrente elétrica, ou seja, a resistência diminui, devido ao aumento na densidade superficial de PEDOT:PSS.

A Figura 31 apresenta a relação entre a resistência de folha e o inverso de densidade superficial de material impresso (R_s vs. $1/D_s$) sobre ambos papeis. Para o papel sulfite, quando a densidade superficial de PEDOT:PSS atinge o valor de $2,1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, ocorre uma redução significativa da resistência de folha do papel [87]. Esta é a densidade para a qual há formação de caminhos para a condução elétrica (percolação) conforme foi apresentado

na Figura 25b da seção 4.2.1. Para valores acima de $2,1 \text{ mg.cm}^{-2}$, inicia-se um regime em que a resistência de folha diminui exponencialmente com $1/D_s$, onde no gráfico log-log encontra-se uma reta com inclinação de 3,3. No papel vegetal observa que a percolação ocorre na densidade de $0,7 \text{ mg.cm}^{-2}$, valor 3 vezes menor que no sulfite. Com o aumento desta densidade, a resistência de folha também apresenta um decaimento linear com duas inclinações ($n=2,8$ e $1,5$) sendo o ponto de inflexão em $3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$.

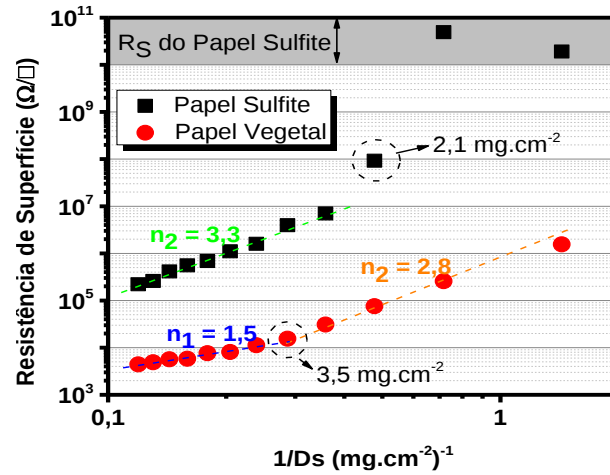


Figura 29 - Relação entre a resistência de folha e o inverso da densidade de material depositado sobre os substratos de papel.

As curvas de R_s vs. $1/D_s$ para os dois substratos seguem, experimentalmente, a seguinte relação:

$$R_s = C \cdot \left(\frac{1}{D_s}\right)^n \quad (31)$$

Considerando um regime ôhmico, tem-se $n=1$.

O fator n , portanto, é um parâmetro que indica o quanto as imperfeições dos substratos influenciam na resistência de folha e, ao se aproximar de 1, o indica que estas imperfeições são desprezíveis. Ou seja, quanto maior a rugosidade maior será o valor n e uma maior quantidade de material deve ser depositado para que os defeitos da superfície do substrato sejam minimizados.

No papel sulfite, por possuir uma rugosidade 3,2 vezes maior que o papel vegetal, a quantidade depositada de $8,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ não foi suficiente para sair do regime em que a rugosidade interfere muito na resistividade do filme formado sobre este substrato. Já para o papel vegetal, a densidade superficial de $3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$; 2,4 vezes menor que a quantidade

a depositada sobre o sulfite, minimiza os efeitos das imperfeições dando início a um regime com $n_1=1,5$. Portanto, as medidas elétricas confirmam que é necessário depositar uma maior quantidade de material sobre a superfície do papel sulfite, em comparação ao papel vegetal, para que os defeitos sejam minimizados, como discutido na seção 4.2.3.

Ainda sobre a investigação da influência da rugosidade do substrato no desempenho do filme formado, foram realizadas medidas de R_s vs. $1/D_s$ para filmes formados sobre o PET e apresentadas na Figura 32.

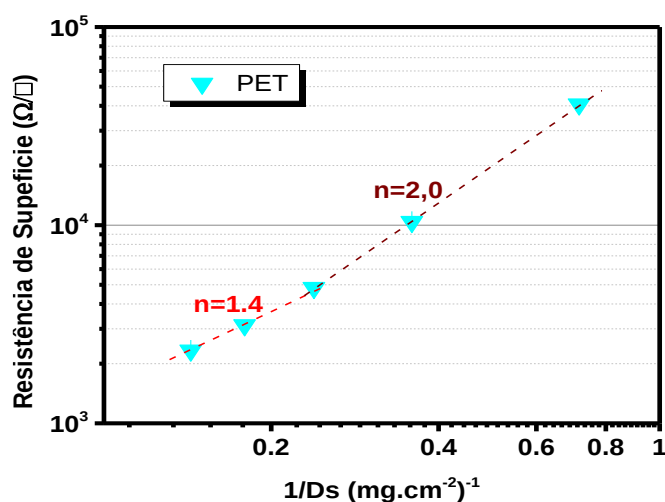


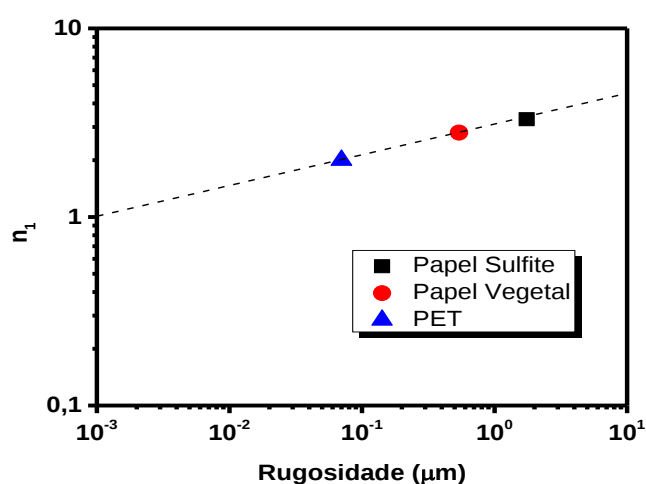
Figura 30 - Relação entre a resistência de folha e o inverso da densidade de material depositado sobre substrato plástico (PET).

A curva na Figura 32 também segue a relação matemática representada pela Equação 31. Assim, como no papel vegetal, observa-se uma faixa de valores de densidade superficial no qual os defeitos têm maior influência na performance do filme ($n_2 = 2,0$) e outra onde os efeitos da superfície são minimizados ($n_1 = 1,4$). O PET apresenta uma menor rugosidade entre os substratos utilizados e por isso, os filmes impressos sobre sua superfície sofrem menor influência da mesma. Os valores de n para cada substrato utilizados nesta dissertação estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 6 – Valores de rugosidade e inclinações (n) para cada substrato

Substrato	Rugosidade (μm)	n_1	n_2
Sulfite	1,75	-	3,3
Vegetal	0,54	1,5	2,8
PET	0,073	1,4	2,0

Na Figura 33 está plotado n_1 em função da rugosidade de cada substrato. Observa-se uma relação exponencial entre os valores de n_1 e a rugosidade (linear na escala log-log). A extrapolação do gráfico mostra que $n \cong 1$ para rugosidades RMS da ordem de 1nm. Portanto, quanto menos rugoso o substrato, mais próximo de um regime ôhmico (ver equação 31).

Figura 31 - Relação entre os valores de n e a rugosidade dos substratos.

Valores elevados de n para substratos rugosos são encontrados na literatura. T. Mustonen e colaboradores apresentaram medidas de resistência de folha para o papel fotográfico e o PET, recobertos com PEDOT:PSS via inkjet, com valores de n próximos à 4 e 3, respectivamente[88]. Para o papel fotográfico, embora apresente rugosidade entre 9 e 300 nm em outras publicações [89], este elevado valor de n pode ser atribuído a defeitos em sua superfície em escalas maiores que as usadas em medidas de rugosidade. Na Figuras 34a e 34b são apresentadas imagens de microscopia óptica, com ampliação de 50X, da impressão de PEDOT:PSS sobre o papel sulfite e o papel fotográfico.

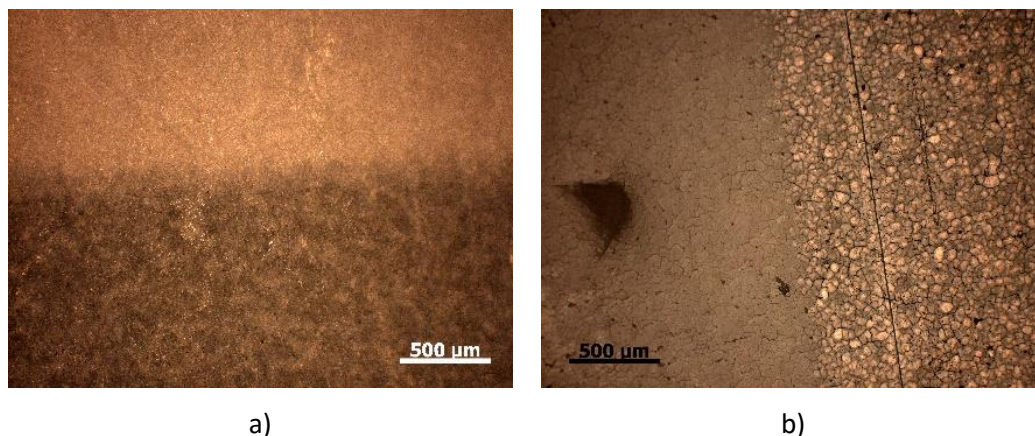


Figura 32– Imagens ópticas do (a) papel sulfite e (b) papel fotográfico após impressão de PEDOT:PSS sobre as superfícies.

Embora o sulfite seja mais rugoso, sua porosidade permite com que a tinta se difunda para o interior e/ou se espalhe pela superfície. Já o papel fotográfico é preparado de modo que a tinta fique retida na superfície que, ao recebe-la, apresenta rachaduras no estilo “chão de sertão”. Foram realizadas medidas de I vs. V para impressões de PEDOT:PSS em papel fotográfico (não mostradas) que apresentam um desempenho inferior ao papel sulfite e papel vegetal e, por isso, este material não despertou interesse como substrato para os dispositivos produzidos nessa dissertação.

Como foi mostrado na seção 5.2.2, ao tratar o PET com plasma, torna a sua superfície mais hidrofílica melhorando a molhabilidade da tinta de PEDOT:PSS que é a base de água (70% v/v). Uma melhor molhabilidade faz com que a tinta se distribua melhor sobre a superfície formando filmes mais homogêneos o que facilita a condução elétrica. Acredita-se que por esta razão o valor de n encontrado nesta dissertação é menor que o citado na literatura.

Visando a produção de eletrodos à base de PEDOT:PSS, a facilidade e tempo necessário para a impressão destes também torna um requisito importante. Assim, deve-se usar o menor número de impressão necessário para atingir a densidade de superfície adequada e obter o mais baixo valor de resistência viável em um tempo de produção otimizado. Para analisar os valores e estabilidade de corrente, na Figura 35 é apresentada medidas de corrente em função do tempo (I vs. T), quando se aplica potencial de 1V em amostras com diferentes densidades superficiais de material impresso sobre o papel sulfite. Foi escolhido o papel sulfite para realizar esta medida pelo fato de que, entre os

três substratos, este foi o que apresentou menor corrente elétrica devido sua menor compactação e, por isso, é esperado que apresente efeitos de difusão iônica.

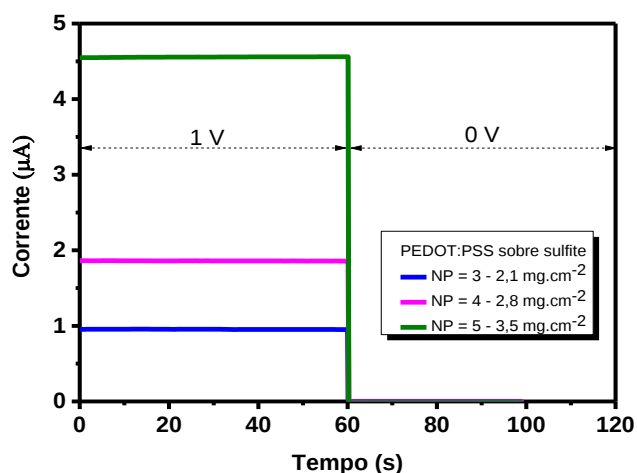


Figura 33 - Curvas de I vs. T para diferentes densidades superficiais de material impresso sobre o papel sulfite.

Os valores de corrente obtidos são da ordem de micro ampères, e quando em curto circuito ($V=0$), cai “instantaneamente” para valores praticamente nulos (nano amperes). Ressalta-se que a corrente não apresenta regeneração na condição de curto circuito. Tal comportamento é típico de materiais condutores em que apresenta somente uma resistência ôhmica relativa ao processo de transporte de cargas no interior do material, diferentemente dos dielétricos que podem apresentar orientações e relaxações dipolares[90].

Com 4 impressões (2.8 mg.cm^{-2}), segundo imagens de MEV realizadas na lateral do papel, apresentada na Figura 25c, tem-se um filme contínuo de PEDOT:PSS com aproximadamente $20 \mu\text{m}$ permeando as fibras na parte superior do papel. Portanto, a resistividade deste filme sobre o papel sulfite é de $1,3 \Omega.\text{cm}$, calculada segundo a Equação 9. Considerando dados informados pelo fabricante, esperava-se para filmes contínuo de PEDOT:PSS uma resistividade de $1 \Omega.\text{cm}$ [91]. Ou seja, conseguimos em amostras impressas em papel sulfite, 75% da condutividade que se obtém com filmes somente contendo o PEDOT:PSS.

Portanto, a impressão de PEDOT:PSS apresentou resultados satisfatórios para atuar como eletrodos do dispositivo devido ao seu bom comportamento elétrico mesmo em filmes impressos com densidade superficial de $2,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ em papel sulfite. Assim o

número de cinco impressões de PEDOT:PSS usando a tonalidade T5 ($3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$) foram os parâmetros de impressão escolhidos para a produção de sensores totalmente impressos conforme os objetivos desta dissertação.

4.3.2 Caracterizações elétricas para os dispositivos desdopados e impressos sobre o sulfite

Eletrodos de PEDOT:PSS foram impressos sobre o papel sulfite e, entre eles, foram impressas a camada de PANI obtendo dispositivos com diferentes números de impressão usando a tonalidade T5. Na Figura 36a são apresentadas curvas de I vs. V enquanto na Figura 36b curvas de EI para estes dispositivos

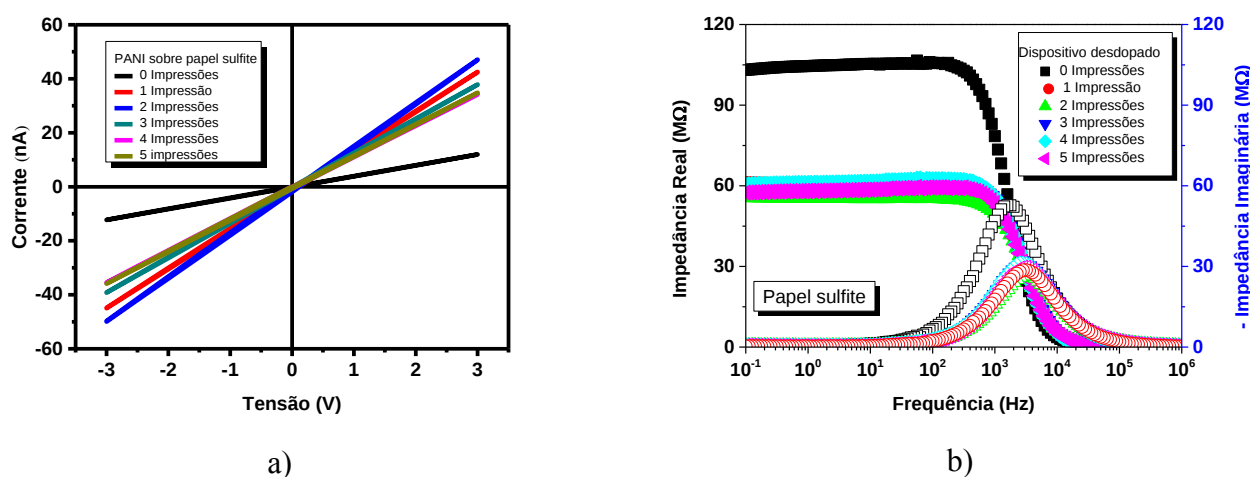


Figura 34 - (a) Curvas I vs. V para diferentes números de impressões de PANI entre os contatos de PEDOT:PSS. (b) Digrama de Bode para diferentes número de impressões. Os valores de impedâncias reais são representados por símbolos cheios enquanto as suas correspondentes imaginárias são representadas por símbolos vazios.

Ambas as medidas foram realizadas em ambiente com umidade relativa de 40%. Independentemente do número de impressões, todos os dispositivos apresentaram valores de corrente elétrica na ordem de nano ampéres, Figura 36a, característico de material com baixa condutividade. Na Figura 36b apresenta-se o Diagrama de Bode onde os valores de impedâncias reais são representados por símbolos cheios (exemplo: $Z_0' = \blacksquare$) enquanto as suas correspondentes imaginárias são representadas por símbolos vazios (exemplo: $Z_0'' = \square$). Podemos perceber que os valores de impedâncias para o papel puro, ou seja, quando não há impressões de PANI, se mantem constantes para frequências menores que 10^2 Hz. Após a impressão de uma primeira camada de PANI, estes valores sofrem uma ligeira queda e sua frequência de relaxação dielétrica desvia levemente para a direita devido a

alteração da resistividade do papel. Após as demais impressões, o dispositivo não apresenta variações significativas nos valores de impedância, comparado ao papel puro. Portanto, pelo fato da PANI estar em seu estado desdopado, apresentando elevados valores de resistência, não é possível observar grandes variação desta resistência, proporcional ao número de impressões.

A partir dos resultados obtidos através das medidas I vs. V e EI, calculou-se a resistência de folha em função do número de impressão de PANI, apresentada na Figura 37.

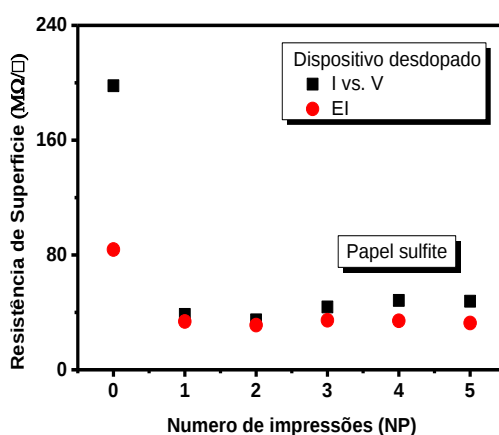


Figura 35 - Medidas DC e AC de resistência de folha em função do número de impressões de PANI para dispositivos desdopados

O valor da resistência de folha decai com a primeira impressão, e mantém-se aproximadamente constante, próximos de 40 MΩ, com o aumento do número de impressão. Observa-se também que, os resultados obtidos pelas medidas de EI e de I vs. V são equivalentes. Embora as medidas de resistência de folha obtidas pelas medidas de EI apresente uma menor variabilidade, ambas as técnicas demonstraram satisfatórias para a avaliação das alterações da resistência de folha.

Medidas de ângulos de fase são importantes para determinar em que faixa de frequência materiais ou dispositivos apresentam comportamentos resistivos e/ou capacitivos. Um regime resistivo se caracteriza quando a corrente se encontra em fase com a tensão oscilante, apresentando um ângulo de fase $\Phi = 0$, enquanto um regime capacitivo é caracterizado quando esta corrente está atrasada em noventa graus, $\Phi = -90$ (ver Equação 7). Na Figura 38 mostra-se que a variação na medida do ângulo de fase entre amostras de papel puro e com cinco impressões de PANI é insignificante, ou seja,

mesmo contendo uma grande quantidade de PANI sobre o papel os regimes resistivos e capacitivos permanecem praticamente inalterados, quando não dopada.

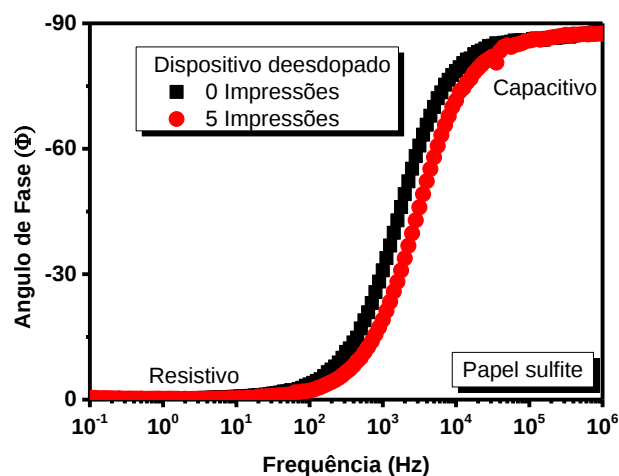


Figura 36 - Medidas de ângulo de fase para dispositivo desdopado contendo zero e cinco impressões de PANI.

Na Figura 38 observa-se um regime capacitivo para alta frequência, acima de 10^5 Hz. Porém, nesta faixa de frequência a capacitância medida é da ordem de picofaraday (pF) e a resistência é de 85 MΩ. Há uma grande imprecisão nesta faixa de valores de resistência e frequência, devido ao limite de precisão do equipamento Solartron. Além disto, capacitâncias da ordem de pF são inerentes aos cabos e ao sistema. Portanto, não é característica do dispositivo. Devido a estes problemas de precisão e de capacitâncias parasitas, em amostras com PANI desdopada, as medidas devem ser realizadas abaixo de 100 Hz para serem confiáveis, ou seja, quando a amostra apresenta um regime exclusivamente resistivo (ver Figura 38).

As caracterizações elétricas deixam evidente que as tintas à base de polianilina se encontram no estado desdopado, e que ao imprimir estas tintas, obtém-se filmes isolantes sobre papel. Assim, ao variar o número de impressões de PANI, na forma desdopada, entre os contatos de PEDOT:PSS não se produz diferenças significativas, visto que, trata-se da impressão de um material isolante sobre outro também isolante. Portanto, mais medidas elétricas para os dispositivos no estado desdopado tornam-se desnecessárias e é inviável o uso dos mesmos para a aplicação como sensores.

4.3.3 Caracterizações elétricas para os dispositivos dopados e impressos sobre o papel sulfite

Após a série de medidas apresentadas na seção anterior, os mesmos dispositivos passaram pelo processo de dopagem descrito na seção 3.4 e, afim de investigar os efeitos desta dopagem, uma nova série de medidas I vs. V e EI foram realizadas. Na Figura 38 apresenta-se as curvas de I vs. V para amostra dopada contendo cinco impressões de PANI com a tensão variando de -3V a 3V, ciclicamente num período total de 14 segundos.

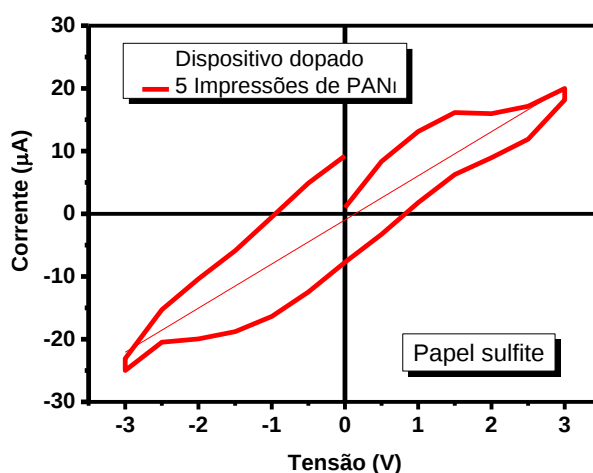


Figura 37 - Medidas de I vs. V para o dispositivo dopado contendo 5 impressões de PANI.

Na curva da Figura 39, observa-se que quando a tensão retorna ao seu valor inicial ($V_i = 0V$), a corrente medida não é nula, o que caracteriza um acúmulo de cargas durante o ciclo. Esta carga pode ser associada à presença de HCl, entre as fibras do papel ou no interior delas, que se ioniza devido a umidade, produzindo uma corrente iônica. Portanto, o resultado da Figura 39 permite concluir que dispositivos dopados apresentam um comportamento resistivo e capacitivo (acúmulo de cargas), diferentemente do dispositivo desdopado que apresenta um comportamento puramente resistivo.

Devido à grande histerese apresentada nas medidas I vs. V, medidas de EI tornam-se mais adequadas para avaliar o dispositivo após o processo de dopagem. Na Figura 40 apresenta-se o Diagrama de Bode para os diferentes números de impressões.

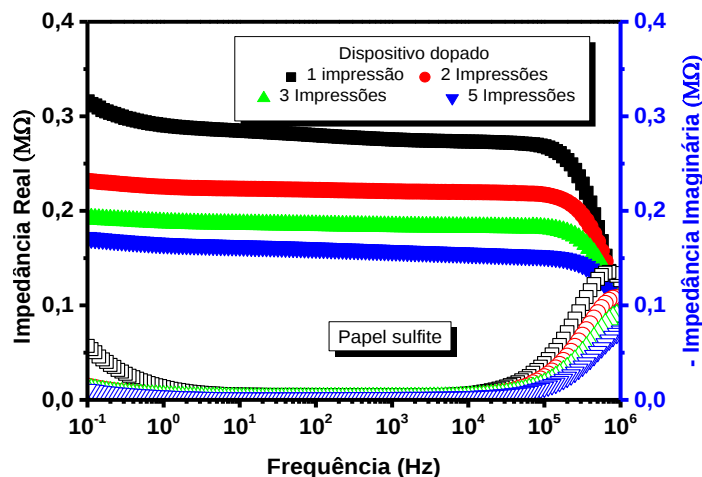


Figura 38 - Diagrama de Bode para o dispositivo contendo impressões de PANI após o processo de dopagem. Os valores de impedâncias reais são representados por símbolos cheios enquanto as suas correspondentes imaginárias são representadas por símbolos vazios.

Observa-se que os valores de impedância real diminuem com o aumento do número de impressões de PANI enquanto que suas respectivas componentes imaginárias apresentam pequenas variações. A redução nos valores de impedância real se deve ao fato de que, semelhante ao processo de deposição de PEDOT:PSS discutido na seção 5.3.1, a cada impressão aumenta a concentração de PANI sobre a superfície, resultando na formação de filmes cada vez mais espessos. Outra informação importante que a Figura 40 nos apresenta é a redução dos valores de impedância real, próximos de 100 vezes, e o deslocamento para a direita da frequência de relaxação, em relação ao dispositivo não dopado. Este resultado mostra que a exposição ao vapor de HCl realizou a dopagem na camada de PANI impressa entre os eletrodos de PEDOT:PSS.

Para investigar o comportamento resistivo/capacitivo apresentado após o processo de dopagem, foram utilizadas medidas de ângulo de fase. Através deste tipo de medida podemos determinar a faixa de frequência, garantindo um regime resistivo ou capacitivo, onde os dispositivos dopados com HCl elaborados nesta dissertação devem operar. Na Figura 41 apresenta-se medidas do ângulo de fase em função da frequência para os dispositivos com diferentes números de impressão de PANI entre os eletrodos.

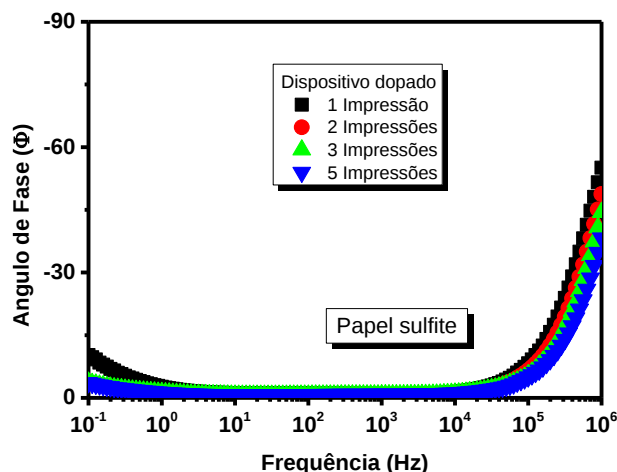


Figura 39 - Medida do ângulo de fase das amostras após o processo de dopagem.

Neste caso é observado uma pequena defasagem para frequências menores que 1 Hz. Este resultado é compatível com a observação da histerese nas medidas I vs. V (Figura 39). Ainda nesta frequência, tem-se a maior defasagem quando se tem apenas uma única impressão. Porém, ao aumentar a concentração de PANI sobre o papel, esta defasagem diminui caracterizando um aumento da condução elétrica e uma redução da capacitância. Observa-se também que o regime resistivo se estende desde a frequência de aproximadamente de 5Hz até 10^4 Hz. Assim, nesta faixa de frequência, podemos obter valores confiáveis da resistência dos dispositivos.

Na Figura 42 apresenta-se os valores de resistência de folha obtidos das curvas de impedância real em 10Hz (Figura 40). Observa-se um decaimento dos valores de impedância real em função do inverso do número de impressões ($1/NP$). Neste caso têm-se uma relação linear (escala log-log) devido ao fato de que a espessura do filme de PANI depositado aumenta a cada impressão, como discutido na seção 5.3 (Equação 28).

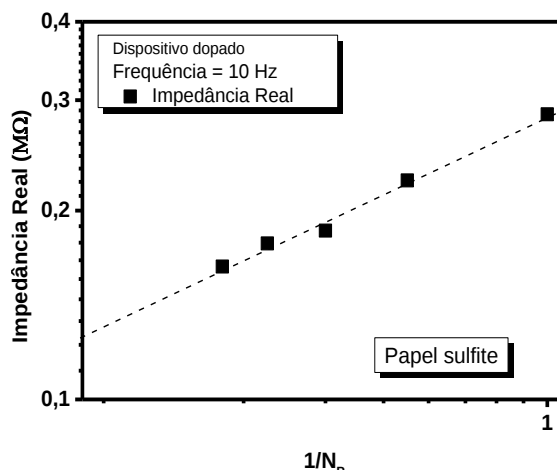


Figura 40 - Variação da Impedância Real do dispositivo dopado em função do inverso do número de impressão ($1/N_p$) de PANI.

A inclinação da reta na Figura 42 é $n = 0,4$. Como discutido na seção, esperaria $n=1$ para um regime ôhmico onde o substrato não interfere na resistividade do filme. Este baixo valor de n pode estar relacionado à presença de HCl entre as fibras. Ao dopar o dispositivo, o ácido é absorvido pelo papel sulfite envolvendo as fibras de celulose e contribuindo para o processo de transporte de cargas. Portanto, diferente de quando se imprime somente o PEDOT:PSS, não é possível observar os regimes onde a rugosidade influencia no comportamento elétrico do dispositivo devido ao ácido agir como agente “percolador” promovendo caminhos de condução elétrica. Assim, a resistência da PANI se associa em paralelo com a resistência do ácido, resultando em uma redução do valor da resistência equivalente e, conseqüentemente, no valor de n .

Ou seja, tal fato permite inferir que, devido ao processo de dopagem, o HCl juntamente com a umidade constitui uma espécie de eletrólito permeando o papel. Por outro lado, ao extrapolar a curva para $N=0$ no gráfico da Figura 42 (numa escala linear), obtém-se uma resistência da ordem de $360\text{k}\Omega$. Isto significa mesmo sem nenhuma impressão, o dispositivo apresenta uma significativa condutividade, devido à dissociação iônica do HCl.

A variação de resistência com o número de impressão é muito menor para a PANI dopada ou desdopada em comparação com a variação sofrida para o PEDOT. Enquanto para a PANI dopada varia 1,75 vezes entre uma e cinco impressões ($R_{5 \text{ impressões}}/R_{1 \text{ impressão}}$), a PANI desdopada varia 2,9 vezes e o PEDOT 56 vezes. Esta diferença na

variação da resistência elétrica para os dois materiais também pode ser atribuída à presença do ácido no interior do papel após a dopagem do dispositivo.

Quando desdopada a PANI encontra-se em seu estado base esmeraldina (isolante), a condução da corrente, neste caso, ocorre pelas fibras do papel. Ao absorver a água presente nas tintas poliméricas as fibras incham e se modificam e, por isso, o simples fato de terem sido molhadas modificam a sua condutividade. Esta é a razão pela qual uma única impressão de PANI desdopada altera significativamente a resistência do papel. Após o processo de dopagem, a PANI assume a forma sal esmeraldina (condutora) participando de forma direta nos processos de transporte e cargas por todo o volume do papel sulfite. Devido a umidade, as fibras do papel retêm água e neste ambiente eletroquímico o HCl sofre dissociação iônica, a qual contribui para a condução. O sistema papel com PANI dopada é muito complexo, apresentando o comportamento eletroquímico de uma solução eletrolítica num meio poroso e apresentando, simultaneamente, uma corrente eletrônica e iônica além de efeitos capacitância de dupla camada.

Dispositivos em papel vegetal foram preparados usando as mesmas condições de impressão e de dopagem daqueles em papel sulfite. Foi utilizada a Espectroscopia de Impedância para comparar o desempenho dos dispositivos. Assim, a Figura 43 apresenta o diagrama de Bode para o dispositivo impresso sobre o papel vegetal.

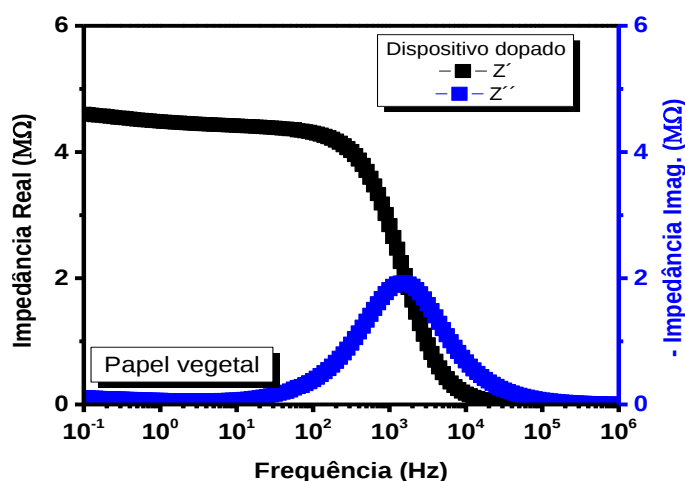


Figura 41 - Diagrama de Bode para o dispositivo impresso em papel vegetal.

Os dispositivos com papel vegetal demonstraram maiores valores de impedância (uma ordem de grandeza) em comparação aos de papel sulfite (ver Figura 39). Este comportamento se deve ao fato de que, ao expor o dispositivo ao vapor de HCl, o ácido

causa alterações mais graves na estrutura do papel vegetal do que no sulfite. Após dopados, dispositivos impressos apresentaram um aspecto ressecado e quebradiço, como mostra a Figura 44.



Figura 42 – Fotografia de um dispositivo impresso sobre o papel vegetal após o processo de dopagem

Devido ao valor de impedância e a fragilidade dos dispositivos impressos sobre o papel vegetal pós dopagem, não se usou este tipo de papel para a produção de dispositivos com PANI dopada.

4.3.4 Circuito equivalente para os dispositivos impressos sobre o sulfite

Nesta seção é apresentada uma modelagem, através de um circuito elétrico equivalente, para o dispositivo impresso sobre o papel sulfite contendo três impressões de PANI como camada ativa e outras cinco camadas de PEDOT:PSS como eletrodos. Ambos materiais foram impressos usando a tonalidade T5 e as medidas elétricas foram realizadas após o processo de dopagem.

Na Figura 45 apresentam-se medidas I vs. T onde uma tensão de 0.5V foi mantido constante entre os eletrodos de PEDOT:PSS e mediu-se a corrente por 900 segundos e em seguida, mediu-se a corrente enquanto a amostra foi mantida em curto circuito ($V = 0$). A medida foi realizada em ambiente com umidade relativa de 40%.

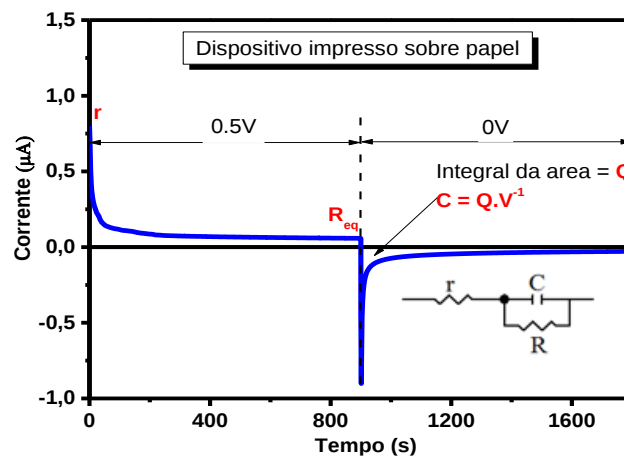


Figura 43 - Curva I vs.T para o dispositivo em umidade ambiente de 40% e circuito equivalente

Observa-se um decaimento exponencial da corrente em função do tempo ($I \propto t^{0,43}$). No entanto para efeito prático, considera-se que 900s, é suficiente para atingir uma corrente aproximadamente estacionária. Na condição de curto circuito, observa-se o decréscimo, em módulo, da corrente elétrica até atingir um valor próximo de zero em torno 1600 segundos. Tal comportamento está associado a relaxação dipolar que pode ser modelado, aproximadamente, por um circuito **RC** em paralelo ligado em série com um resistor **r**, como mostrado em destaque na Figura 46.

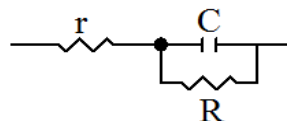


Figura 44 - Circuito equivalente proposto para o dispositivo impresso via jato de tinta sobre o papel utilizando medidas

A análise do circuito equivalente proposto, sob tensão constante, permite determinar os valores de **r**, **R** e **C** a partir dos valores de corrente medida. No instante inicial ($t \sim 0s$) o capacitor está totalmente descarregado e não se opõe à passagem da corrente elétrica (como se estivesse em curto) fazendo, assim, a corrente fluir apenas pelo resistor **r**. Para tempos muito maiores, quando o capacitor está carregado e não flui mais corrente por ele, prevalece as duas resistências **r** e **R** em série ($R_{eq} = R + r$). Ou seja, para esta medida o valor inicial da corrente ($t = 0$) permite calcular o valor de **r** ($r = \frac{V}{I_1}$) e o valor de corrente em $t = 900s$, quando se considera-se que atingiu um estado aproximadamente

estacionário, permite calcular o valor de **R**, pois neste caso temos que $r + R = \frac{V}{I_2}$. Quando o dispositivo é curto circuitado, o mesmo se descarrega e a integral da corrente em relação ao tempo corresponde à carga que foi acumulada. Como no circuito equivalente da Figura 46 a carga é acumulada no capacitor C, onde $Q=CV$, através da integral da corrente em função do tempo na condição de curto circuito calcula-se a capacitância C do dispositivo.

Os valores para cada elemento do circuito, considerando a medida mostrada na Figura 45, estão presentes na Tabela 4.

Tabela 7 - Valores de r, R e C em unidade relativa de 40%

Elemento	Valor
r	0,630 MΩ
R	8,620 MΩ
C	46,5μF

Medidas em corrente alternada (AC) foram realizadas para identificar o valor máximo de frequência em que pode-se usar o modelo discutido anteriormente para medidas DC. Em unidade relativa de 40%, foram realizadas medidas de impedância complexa em função da frequência (Z^* vs f) entre 0,1 e 1 MHz com o uso do diagrama de Nyquist.

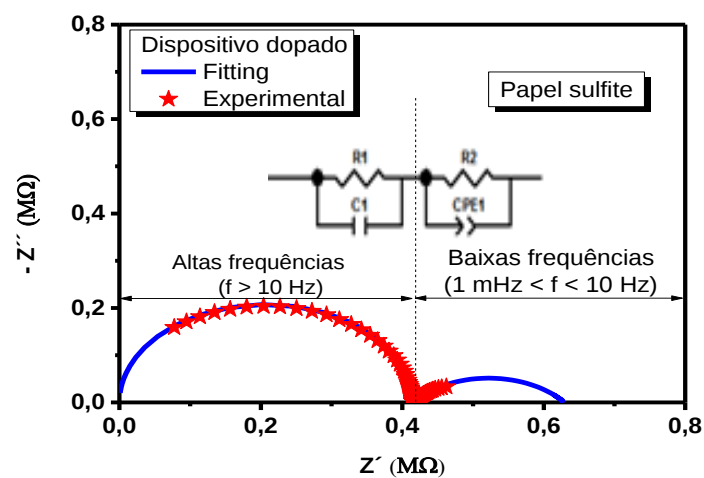


Figura 45 - Ajuste da curva experimental realizada em UR = 40% e circuito equivalente para o dispositivo.

Os semicírculos observados na Figura 47 são característicos de dois processos de polarização distintos e podem ser representados por um circuito equivalente com dois ramos em série. Cada semicírculo predomina em valores distintos de frequências. Através de ajustes utilizando o software Zview®. Conclui-se que em baixas frequências, temos o primeiro semicírculo representado pelo resistor **R₂** e um elemento de fase constante (**CPE**).

Elementos de fase constante são usados quando há um desvio do comportamento capacitivo ideal [81–83] e a sua impedância é definida matematicamente como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C_0(j\omega)^n} \quad (25)$$

Onde C_0 é denominada como uma pseudocapacitância e n é uma constante relacionada com a depressão do semicírculo e o seu valor pode variar de 0 até 1. Quando $n = 0$, o **CPE** apresenta uma resposta puramente resistiva, se $n = 0,5$ apresenta uma resposta de difusão de Warburg e quando $n = 1$ sua resposta será como um capacitor ideal. A capacitância real para o primeiro semicírculo, descrito por um **CPE**, pode ser estimada usando a seguinte relação [52, 53]:

$$C = R^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} \cdot C_0^{\frac{1}{n}} \quad (26)$$

Quando predomina a difusão de Warburg, o diagrama de Niquisty se caracteriza por uma reta com um ângulo de 45° com eixo real. Embora encontramos $n = 0,5$; o que caracteriza uma impedância de Warburg onde a corrente é limitada pelo transporte difusional das espécies eletroativas [83], ao invés de uma reta, observa-se a formação de um semicírculo. Isto ocorre, devido fato de que não há apenas o efeito de difusão. Há também um comportamento resistivo em baixas frequências representado por **R₂** = 0,21 MΩ em paralelo com CPE que representa a difusão de Warburg.

Acima de 10 Hz, inicia-se a formação de um segundo semicírculo representado pelo resistor **R₁** e capacitor **C₁**. Como o valor de capacitância é muito pequena **C₁** = 0,78 pF este semicírculo em altas frequências é formado pela resistência **r** e pelas capacitâncias parasitas. Assim, o circuito que representa o dispositivo mais corretamente em todo intervalo de frequência estudado é mostrado na Figura 48.

Os valores de cada elemento dos circuitos e os parâmetros para ajuste estão expostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores para os elementos do circuito equivalente modelado através de medidas A.C.

Parametros	Valores
Resistência (R1)	0,41 M Ω
Capacitor (C1)	0,78 pF
Resistência (R2)	0,21 M Ω
C ₀	22,41 μ F
n	0,57
Chi – quadrado	0,001
Capacitância real	70,00 μ F

O Chi-quadrado é o quadrado do desvio padrão entre os dados originais e o espectro ajustado e é usado para avaliar o quanto o modelo teórico se aproxima do real. Quanto mais próximo de zero for o valor Chi-quadrado, melhor é o ajuste. Portanto, os dados experimentais se ajustaram muito bem ao circuito equivalente usado.

Estes resultados mostram que podemos utilizar o modelo de circuito equivalente para representar aproximadamente o comportamento da amostra usando medidas DC, mostrado na Figura 46, substituindo o capacitor por um **CPE**. O resistor **r** representa a resistência de transferência de carga elétrica, e o circuito **RCPE** relacionado ao processo de difusão e capacitância de dupla camada [55,56] , Figura 48.



Figura 46 - Modelo de circuito equivalente proposto após caracterizações AC.

Nesta dissertação, serão investigadas as variações de cada parâmetro do circuito equivalente apresentado na Figura 48, em função do percentual de umidade no ar e concentrações de amônia.

4.4 Caracterizações elétricas para o sensor impresso em papel em função da umidade

Nesta seção é apresentada as medidas de corrente contínua (DC) e alternada (AC)

em diferentes umidades atmosféricas. As variações do percentual de umidade foram obtidas usando a configuração experimental apresentada na seção 4.5. O intervalo de tempo entre as medidas em diferentes umidades foi de 10 minutos, para assegurar que o sensor entrasse em equilíbrio com a umidade ambiente. Usou-se somente dispositivos com três impressões de PANI e cinco de PEDOT:PSS usando a tonalidade T5. Como serão investigadas as respostas em função da umidade ou do teor de amônia na atmosfera, os dispositivos serão denominados “sensores de papel”. Ressalta-se que além do número de impressão as dimensões do dispositivo são fixas e por isso optou-se em usar a resistência ao invés da resistência de folha na caracterização.

Primeiramente, foram realizadas medidas de I vs. T sob aplicação de voltagem constante ($V = 0,5V$) e calculou-se o valor para cada elemento do circuito equivalente do sensor (r , R e C). Na Figura 49 mostra-se as variações destes elementos referentes às mudanças na percentual umidade relativa do ar (UR). Os valores de UR foram mantidos fixos em 21%, 30%, 42% e 57% após os sensores serem introduzidos na câmara. Nessa Figura, os círculos azuis representam medidas de capacitância (C) enquanto os quadrados pretos representam medidas da resistência (R) e os triângulos, também pretos, as medidas de resistência (r). Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente (próximo de 25 °C).

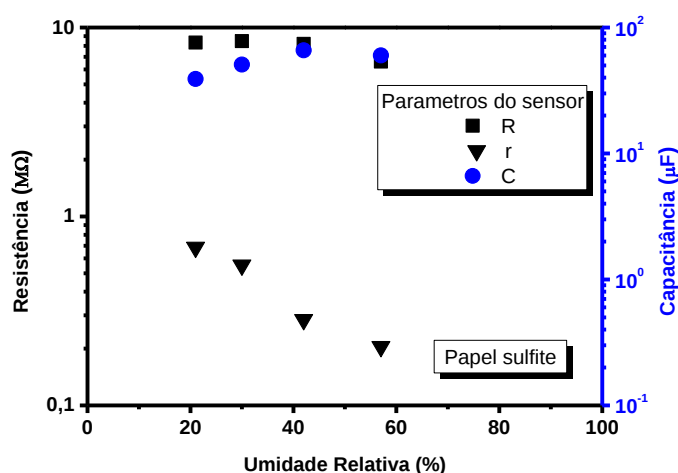


Figura 47 - Variação dos parâmetros r , R e C para diferentes valores de umidade relativa.

Embora cada elemento sofra alterações em função da umidade relativa do ar, o valor de r demonstra maior sensibilidade e uma relação aproximadamente linear (em escala logarítmica). Em função deste comportamento, o valor de r demonstrou ser o parâmetro

mais importante a ser investigado para medidas da umidade relativa quando se tem um sensor impresso sobre o papel sulfite. Outro fator que contribui para a escolha de r como parâmetro sensorial, é a facilidade e a rapidez com que podemos obter os seus valores. Para a obtenção de r basta aplicar um pulso de tensão ou corrente constante com intervalo de alguns décimos de segundos para determina-lo. Para determinar R e C usando medidas DC é necessário a aplicação de uma tensão por longo tempo o que pode acarretar em degradação do sensor, por isso estes parâmetros não despertaram maior interesse.

Um outro método muito utilizado para identificar mecanismos de condução e parâmetros de um sensor é a Espectroscopia de Impedância (EI) [55–58]. Assim, medidas de EI foram realizadas nos sensores impressos sobre papel sulfite, seguindo o mesmo procedimento empregado nas medidas DC, afim de avaliar o comportamento elétrico dos sensores em diferentes valores de umidade. Na Figura 50a e 50b mostra-se o diagrama de Bode para diferentes valores de umidade.

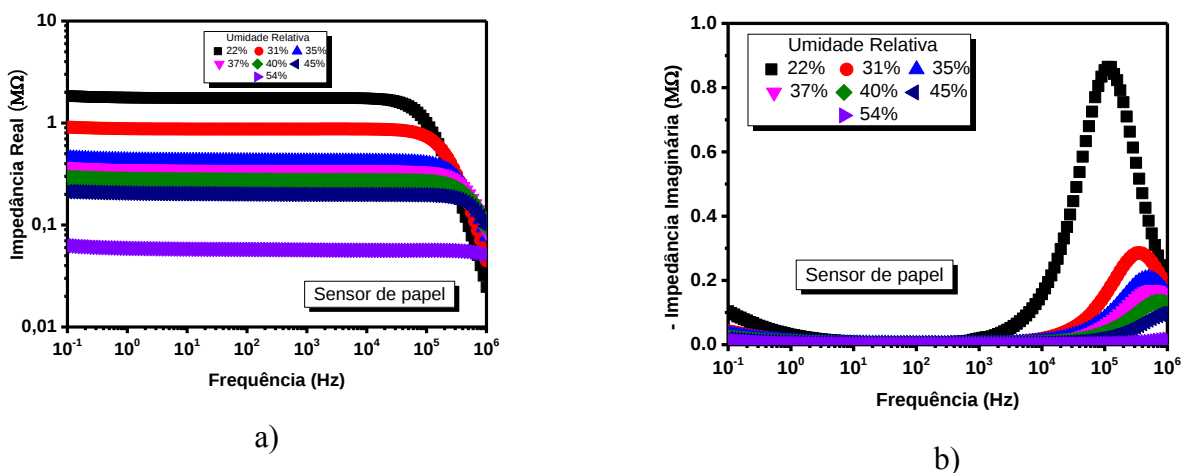


Figura 48 - Diagrama de Bode para o sensor de papel em diferentes umidades relativas.

Observa-se que a impedância real diminui com o aumento da umidade e, consequentemente, o pico de relaxação se desloca para altas frequências (acima de 10^5 Hz) com o acréscimo da umidade relativa. Esse comportamento está associado ao aumento de condutividade do material do sensor devido ao aumento de portadores de carga e/ou mobilidade. Diagramas de Nyquist também foram avaliados para os mesmos valores de umidade relativa afim de investigar as variações dos parâmetros do circuito equivalente que representa o sensor, Figura 51a.

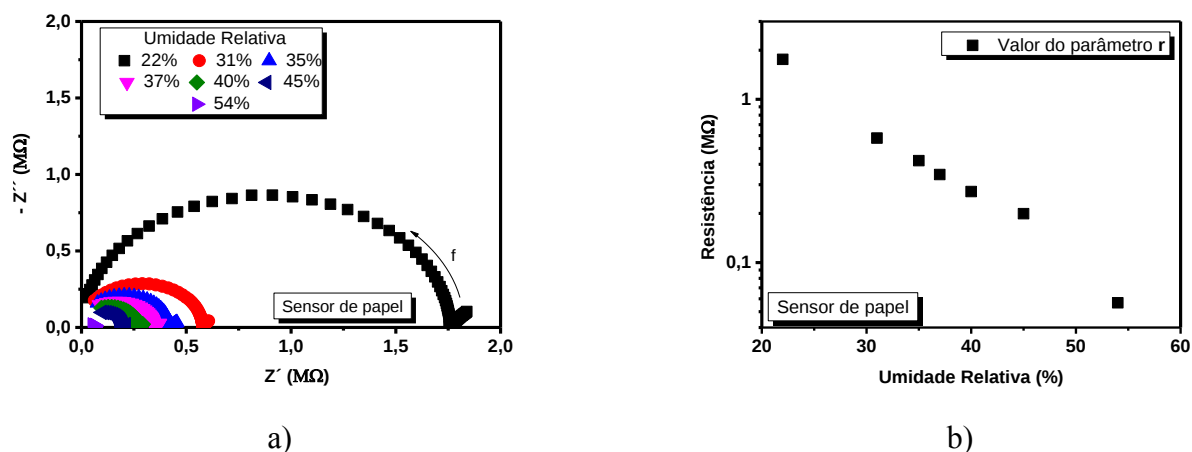


Figura 49 - (a) Diagramas de Nyquist para o sensor de papel em diferentes umidades relativas. (b) Variação dos valores de r em relação com o percentual de umidade.

Com auxílio do programa Zview[®] e com o uso da Equação 26, foram obtidos os parâmetros r , R e C presentes na Tabela 9. A capacitância C tem um comportamento anômalo e R tem uma variação irregular com umidade, enquanto r tem um comportamento mais regular e varia com a umidade como mostrado na Figura 51b.

Tabela 9 – Valores de r , R e C em ambiente com diferentes percentuais de umidade relativa.

Umidade Relativa	22%	31%	35%	37%	40%	45%	54%
r	1,76 MΩ	0,58 MΩ	0,42 MΩ	0,35 MΩ	0,27 MΩ	0,2 MΩ	0,06 MΩ
R	0,20 MΩ	0,39 MΩ	0,21 MΩ	0,16 MΩ	0,50 MΩ	0,38 MΩ	0,84 MΩ
C	5,68 μF	42,1 μF	73,9 μF	84,5 μF	33,0 μF	54,7 μF	230,0 μF

Os resultados mostrados na Figura 51a confirmam que, independente da umidade, o comportamento geral do sensor é aquele discutido na seção 5.3.4. Os semicírculos observados para frequências maiores que 10Hz, ocorrem independente da umidade, e em todos eles encontra-se uma capacitância da ordem de picofaraday (não mostrados na Tabela 6), proveniente dos processos parasitas discutidos anteriormente. Assim, o principal parâmetro de interesse para avaliação da umidade, o valor de r , é dado pela intersecção da curva de impedância complexa com eixo real. As variações sofridas pela resistência r em função das alterações de umidade apresentaram uma maior significância, o que já era previsto por medidas DC, apresentando uma boa linearidade com as variações de UR como apresenta a Figura 51b.

4.4.1 Método de medida de r .

Como, no circuito equivalente para o dispositivo, o parâmetro de interesse é o valor da resistência r , há várias possibilidades de medidas para aferirmos as variações sofridas por esse parâmetro. Medidas de corrente em função do tempo (I vs. t) e de Espectroscopia de Impedância (EI) são as mais comuns, porém podem apresentar limitações.

Através de medidas de EI podemos obter diversos parâmetros e mecanismos de condução em diferentes dispositivos. Porém esta técnica acarreta em equipamentos de custo elevado o que distancia da ideia de baixo custo no monitoramento de ambientes como apresentado na seção 3.7. Medidas de I vs. t apresentam complicações inerentes a necessidade de se aplicar uma tensão em tempos menores que o tempo de carga do sensor (RC). Ressalta-se que os valores de R e de C variam muito com a umidade e uma mesma fonte de tensão pode não ser adequada para medida numa ampla faixa. Do ponto de vista de estabilidade, devido a capacidade higroscópica do papel, medidas em ambientes com umidade elevada e com a aplicação de tensão por longo período, são problemáticas pois estas condições favorecem dissociações das moléculas de água no interior do sensor da seguinte maneira:

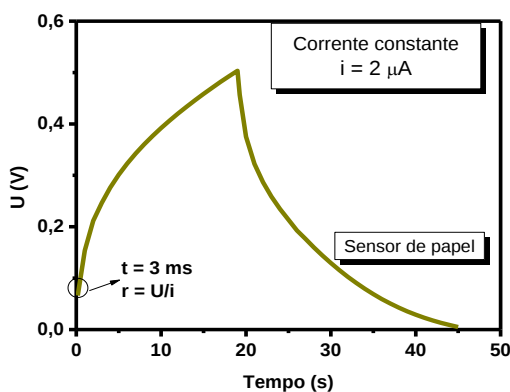


Os íons H^+ (cátions) serão atraídos para o catodo (eletrodo negativo) e os íons OH^- (ânions) para o anodo (eletrodo positivo). O catodo começa a transferir elétrons para os íons H^+ que se reduzem e formam H_0 . Como o átomo de hidrogênio não é estável ele começa a se combinar com outros átomos e a formar moléculas de gás hidrogênio H_2 e, devido ao acúmulo de íons H^+ na vizinhança do catodo, ocorre uma blindagem do potencial do eletrodo. Com esse efeito, surge uma capacitância associada a dupla camada e torna os valores de r instáveis para medidas realizadas em ambientes com umidade relativa alta. Simultaneamente a este efeito há a desdopagem da camada de PANI na região próxima ao eletrodo positivo, que se intensifica com o tempo de polarização.

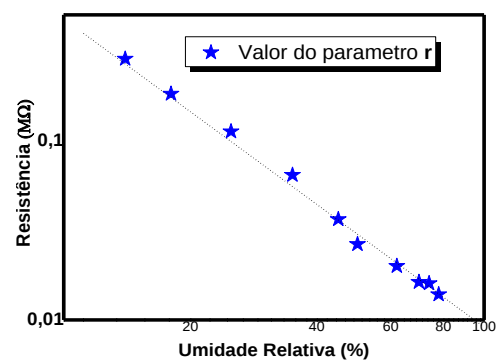
Portanto, visando a aplicação do sensor pela utilização de r como parâmetro de monitoramento da umidade, medidas de tensão em função do tempo (V vs. t) mantendo a corrente constante são atraentes. Estas medidas são de fácil manuseio e, diferentemente da técnica de impedância, sua montagem é simples e de baixo custo. Outro aspecto muito importante é que não é necessário aplicar tensões durante longos intervalos de tempo. Medidas durante apenas alguns décimos de segundo, no modo de corrente constante, é suficiente para determinar o valor de r . A análise do circuito equivalente para o sensor, quando submetido a uma carga com corrente constante, mostra que a tensão inicial

depende somente do valor de r . Pois, no instante inicial, quando o capacitor C está descarregado, ele representa um curto circuito eliminando o resistor R . Desta forma, através de medidas de V vs. T , já nos instantes iniciais pode-se extrair o valor de r . Outro aspecto importante é que evita que o capacitor já esteja parcialmente carregado ao fazer uma segunda medida, que estaria fora da condição necessária para se obter de forma precisa o valor de r .

Na Figura 52a, mostram medidas de tensão num sensor carregado até 0,5V com corrente constante de $2\mu A$. Ao aplicar a corrente, é medido um potencial inicial ($t \sim 0$) de onde é obtido o valor de resistência r aproximadamente 3ms após o início da medida. Na Figura 52b apresentam-se medidas de r por essa técnica em diferentes umidades. Observa-se uma variação linear, em escala logarítmica, para os valores de r em função da umidade relativa. Observa-se ainda menores flutuações, em relação às medidas I vs. t , apresentando uma maior estabilidade de medida.



a)



b)

Figura 50 - (a) Medida tensão em sensor de papel carregado com corrente constante. (b) Valores obtidos de r a partir do valor inicial da tensão.

Para melhor avaliação desta estabilidade, medidas em ambiente com umidade constante foram realizadas para verificar as variações que a resistência r pode apresentar ao medir diversas vezes seguidas em intervalos de tempos iguais. Primeiramente o sensor foi submetido à umidade relativa de 61% e medido o valor inicial de r e após três horas os valores de r foram medidos a cada 5 minutos. O mesmo procedimento, para o mesmo sensor, foi repetido com umidade relativa de 88%. A Figura 53 apresenta os resultados obtidos com este estudo.

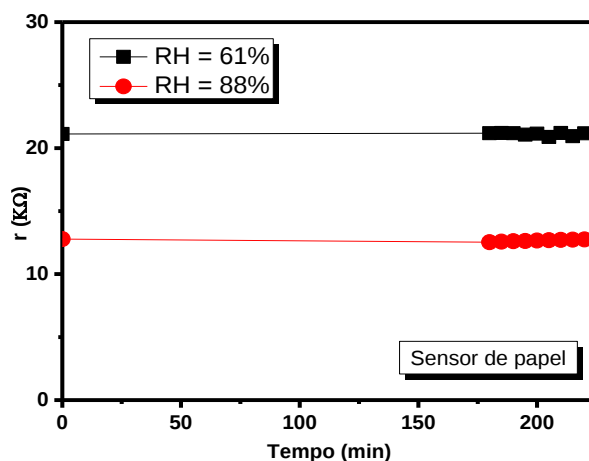


Figura 51 - Medidas de estabilidade dos valores de r quando submetido a umidade relativa moderada (61%) e umidade relativa elevada (88%)

Os percentuais de umidade usados foram escolhidos por representarem valores de umidade mediana (UR = 60%) e alta umidade (UR = 88%). Como o objetivo foi avaliar a estabilidade do sensor, umidade abaixo de 60% apresenta concentração de moléculas de água no interior do sensor consideravelmente baixa e a possibilidade de dissociação e os efeitos destas podem ser desconsiderados. Em umidade relativa de 88% a concentração de moléculas de água no interior do sensor é alta e os efeitos destas dissociações devem ser considerados. Entretanto, o sensor demonstrou boa estabilidade nas medidas de r em um intervalo de tempo próximo de quatro horas tanto para umidade em 60% quanto para 88%. Com isso, podemos concluir que, aplicar um pulso de corrente e medir a tensão em um intervalo de tempo da ordem de microssegundos, é um eficiente método para determinar as variações sofridas por r em função da mudança relativa do ar por não submeter o sensor à campos elétricos por um longo período o que causa dissociações nas moléculas de água presentes no interior do substrato de papel sulfite.

4.5 Caracterizações elétricas para o sensor em função da concentração de amônia

Nesta seção, serão apresentadas caracterizações elétricas para o sensor quando exposto a diferentes concentrações de amônia (NH_3). Assim, o objetivo é relacionar as variações na resistência elétrica com a concentração de amônia no ambiente.

Primeiramente, foi avaliado se as variações sofridas pelo sensor são devidas

unicamente a interação entre o NH_3 e a camada ativa. Para isso, um sensor contendo apenas os contatos de PEDOT:PSS, ou seja, sem a deposição de camadas de PANI, foi submetido ao mesmo processo de dopagem que os outros sensores e, logo em seguida, foi realizada medidas de espectroscopia de impedância dentro de uma câmara contendo 0,66% de NH_3 . A medida foi realizada 10 min após a introdução do gás de amônia na câmara. A Figura 54 apresenta o plano Nyquist para este sensor nestas condições, onde por comparação inclui-se uma medida realizada sem gás de amônia.

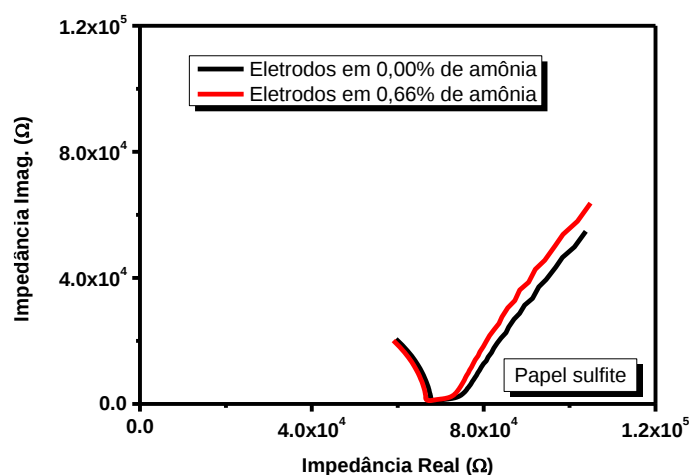


Figura 52 - Diagrama de Nyquist para eletrodos sem a presença de amônia e com 0,66% dentro da câmara.

É possível perceber que mesmo em concentrações elevadas de NH_3 , os contatos de PEDOT:PSS não sofrem alterações significativas quando expostos ao gás amônia. Este resultado nos garante que variações sofridas nos valores de impedância, quando houver camada de PANI impressa sobre o papel, será devido a interação nesta camada.

Um segundo sensor, contendo cinco impressões de PANI como camada ativa, foi preparado usando papel sulfite e exposto a diferentes concentrações de NH_3 . A forma de introdução do gás amônia está ilustrado na Figura 21. A amostra foi colocada na câmara e injetou-se 0,033%(v/v) de gás amônia em intervalos de 5 minutos. Considerando o circuito equivalente da seção 5.3.4, investigou-se as variações dos parâmetros r , R e C_0 . O objetivo foi avaliar qual destes parâmetros melhor se relaciona com a concentração deste gás.

As Figuras 55a e 55b apresentam, respectivamente, as variações de impedância real e imaginária enquanto a 55c apresenta o diagrama de Nyquist do sensor ao variar as

concentrações de NH_3 dentro do recipiente fechado.

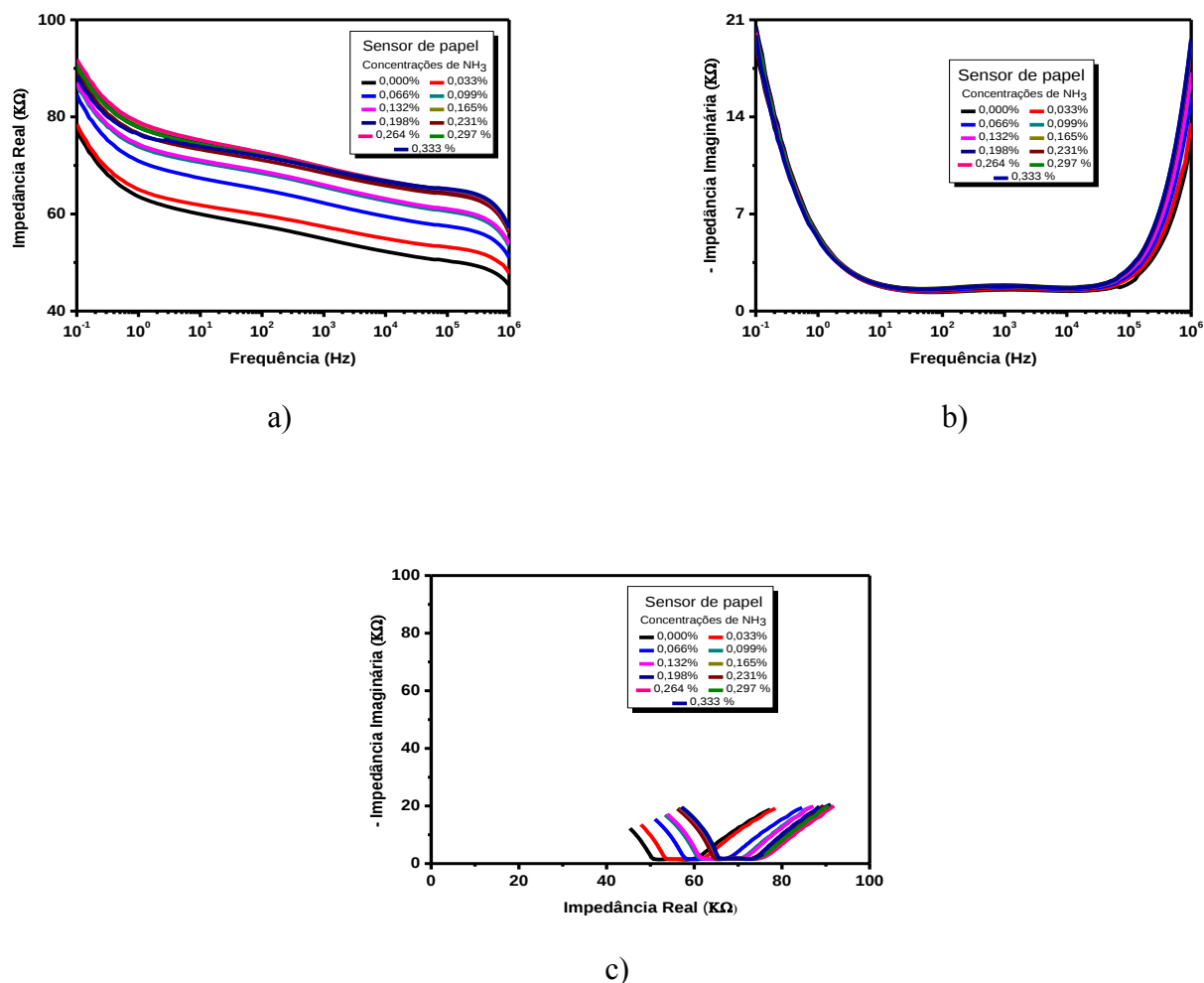


Figura 53 - Diagramas de Bode (a e b) e diagrama de Nyquist (c) para o sensor de papel quando exposto a concentrações variadas de NH_3 .

É observado um acréscimo nos valores de impedância real a cada aumento na concentração de NH_3 enquanto os valores de impedância imaginária não apresentam variações significativas. Ao aumentar a concentração de NH_3 , a camada ativa do sensor sofre desdopagens acumulativas diminuindo a concentração de portadores resultando em um aumento da impedância do sensor. Ao analisar o diagrama de Nyquist, é notável o deslocamento para a direita do semicírculo a cada aumento na concentração de amônia no interior da câmara. Este deslocamento se deve a um aumento do valor da resistência r . Ou seja, r é a componente que varia em função da concentração de amônia e, portanto, este parâmetro também pode ser relacionado a presença de NH_3 .

A Figura 56 apresenta a resposta sensitiva de r em função da concentração (em ppm) e o tempo. Entende-se como resposta sensitiva a variação percentual da resistência r após

a exposição ao gás. Ou seja:

$$Resposta\ Sensitiva = R_S = \frac{[(R_1 - R_0) * 100]}{R_0} \quad (27)$$

Onde R_0 e R_1 são, respectivamente, os valores de resistência r antes e após a exposição ao gás.

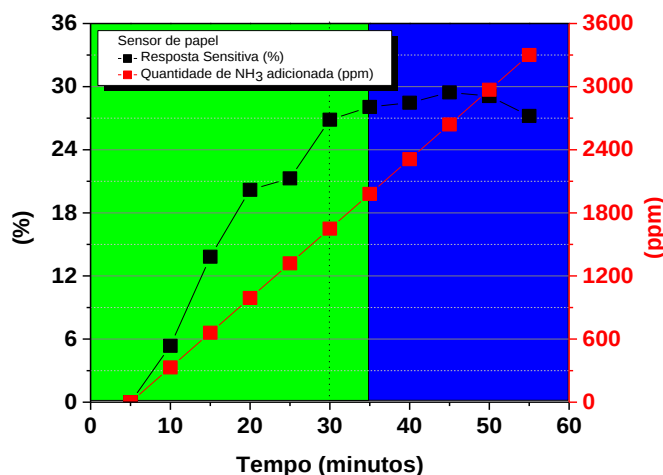


Figura 54- Variação dos valores de r em relação ao aumento da concentração de NH_3 dentro do recipiente. A transição do verde e para o azul representa o momento em que o sensor alterou a sua coloração.

Este resultado nos leva a concluir que, a cada acréscimo na concentração de NH_3 , a resposta resistiva aumenta tendendo a um regime de saturação com um limite de 1650 ppm. Esta saturação se deve à desdopagem completa da camada ativa do sensor que teve a sua coloração alterada do verde (dopado) esmeraldina para a cor azul (isolante) ao atingir a concentração de 1800 ppm de gás amônia no ambiente. Assim, sensores impressos sobre papel sulfite podem ser empregados na avaliação da concentração de amônia no ambiente. Ao mudar de cor, o dispositivo que pode atuar como um indicador visual da absorção de uma grande quantidade de amônia no ambiente.

A resposta do sensor de papel sulfite à amônia é lenta e de baixa sensibilidade. Por exemplo, houve uma resposta sensível próxima de 6% após um tempo de 5 minutos de exposição quando se tem a concentração de 300 ppm. Esta característica pode estar associada à dois efeitos. O primeiro se deve ao fato de que, devido a sua alta porosidade, há um excesso de HCl retido no interior do papel. Este HCl remanescente poderia estar “redopando” a PANI ao mesmo tempo que esta sofre desprotonação devido ao gás

reduzidor NH_3 . O segundo está relacionado com a possibilidade de interação ácido-base entre as moléculas de NH_3 presentes no interior da câmara e o ácido presente no papel. Estes dois efeitos podem atuar de forma separada ou simultaneamente e, como consequência deles, ocorre a redução na desdopagem da camada ativa e a necessidade de tempos e/ou concentrações maiores para se obter grandes variações da resistência r . Portanto, a desdopagem e possível mudança de cor, referida anteriormente, não dependem apenas da concentração de amônia, mas também do tempo de exposição e da concentração de HCl embebido no papel.

Para tentar minimizar o efeito do excesso de HCl no papel sulfite e melhorar a sensibilidade e tempo de resposta, foi preparado um sensor e, após o procedimento de dopagem, este foi mantido em um forno à 40 graus Celsius em vácuo ativo por duas horas. Foram realizadas medidas de EI após 1h e em intervalos subsequentes de 1,5 hora após uma única adição de 66 ppm de amônia na câmara. As Figuras 57a e 57b apresentam, respectivamente, o diagrama de Bode contendo valores de impedância real e imaginária enquanto na 57c é apresentado medidas de ângulo de fase e 57d o diagrama de Nyquist para estas medidas.

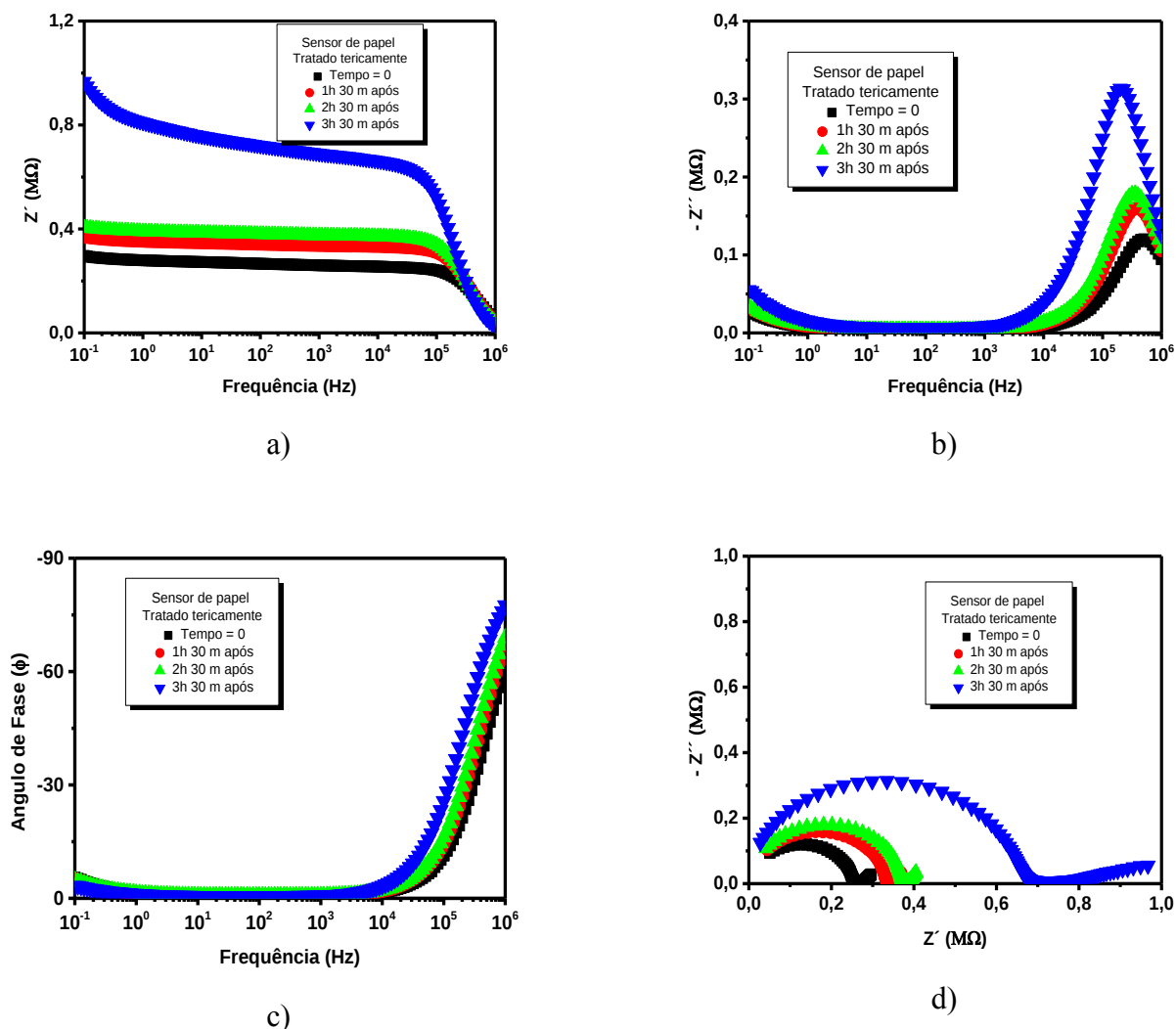


Figura 55 - (a e b) Diagrama de Bode; (c) ângulo de Fase e (d) Diagrama de Nyquist para o sensor impresso em papel após evaporação do excesso de HCl.

Os dispositivos tratados termicamente em vácuo apresentam valores de impedância reais e imaginários uma ordem de grandeza maior que aqueles não tratados (compare a Figura 57a com 55a). Há também um deslocamento para a esquerda do pico de relaxação caracterizando a condutividade inferior. As medidas dos ângulos de fase mantiveram os regimes resistivos e capacitivos inalterados. O diagrama de Nyquist nos permite, ainda, considerar o que a evaporação do HCl não altera o circuito equivalente.

A Figura 58 apresenta as variações dos valores de r em função do tempo quando exposto em ambiente com 66 ppm de NH_3 . Como esperado, ao adicionar 66 ppm de NH_3 há um aumento significativo nos valores de impedância real e, consequentemente nos valores de r . Durante a medida, o sensor mostrou uma variação média de 1,83K ohms por parte por milhão por hora de exposição (1,83K [Ω]/[ppm].[h]) (próximo de 500 vezes

maior que o sensor anterior). Portanto, com o a evaporação do HCL ouve uma significativa melhora da sensibilidade e estabilidade do sensor. Porém, mesmo com 3,5h, o sensor não atingiu um regime de saturação e nem mudança de cor para a tonalidade azul. Isto leva a crer que, devido à baixa concentração do gás, a porosidade do papel e ao aquecimento, o papel aprisione moléculas de NH_3 dificultando a sua interação com a polianilina.

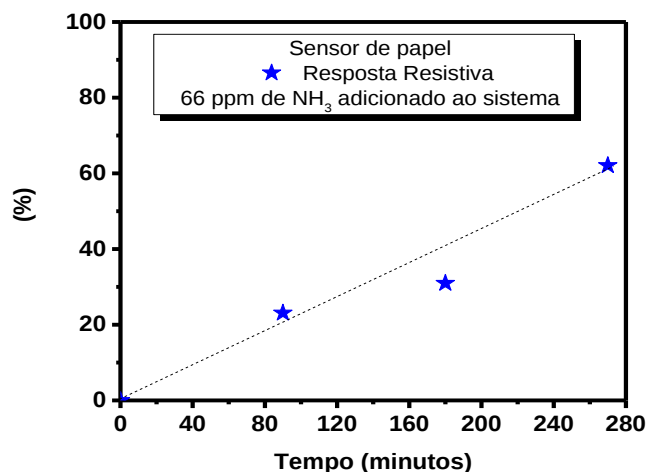


Figura 56 - Variação da resposta resistiva em relação ao tempo após adicionar 66 ppm no sistema.

Estes resultados mostram que o sensor impresso sobre o papel sulfite apresentou variações nas suas propriedades elétricas, em especial no valor de r , ao serem expostos a concentrações de NH_3 . Porém, apresentaram resposta sensitiva da ordem de 30%, o que é muito baixa para concentrações altas (3000 ppm). O tempo de resposta, em torno de 50 min, também é considerado alto para esta concentração. Ao evaporar o excesso de HCl, há uma melhora na sensibilidade e no tempo de resposta do sensor tornando possível o monitoramento de concentrações mais baixas de NH_3 (66 ppm). Especula-se que este comportamento possa ser aplicado para a dosimetria de amônia onde poderia avaliar a dose acumulada de níveis menores que 60ppm durante, por exemplo, um dia. No entanto, para aplicações deste tipo, estudos mais detalhados devem ser realizados. Um fator que deve ser considerado é a dependência do parâmetro r , que varia reversivelmente com a umidade relativa do ar e de forma irreversível com a amônia. Ou seja, ao usar sensores de papel, as medidas de variação de r devem ser feitas com umidade relativa conhecidas.

4.6 Sensores impressos sobre PET

Visando obter uma resposta rápida, com grande variação percentual e evitando os problemas relacionados com o ácido e a porosidade do papel, preparou-se sensores sobre substrato plásticos (PET), os quais são avaliados nesta seção. Os sensores foram impressos sobre o substrato de PET, tratado com plasma, com os mesmos parâmetros de impressão e procedimentos de dopagem e secagem à forno que foram usados no papel. Estes sensores serão referidos como “sensores plásticos” com intuito de facilitar o entendimento do texto.

A Figura 59a apresenta o diagrama de Bode para o sensor plástico. É possível notar uma maior estabilidade dos valores de impedância real e imaginária em baixa frequência. Medidas do ângulo de fase, Figura 59b, mostram que o sensor apresenta um comportamento puramente resistivo, diferentemente dos sensores impressos sobre papel sulfite, na faixa de frequência entre $0,1$ e 10^3 Hz. O diagrama de Nyquist apresentado na Figura 59c é típico de um circuito RC. Os valores de capacitância para este sensor também são da ordem de picofaraday oriundas de efeitos parasitas, como discutidos anteriormente. Assim, os sensores impressos sobre o PET podem ser modelados como sendo simplesmente somente um resistor (r), ou seja, trata-se de um sensor resistivo. Uma análise pormenorizada do diagrama Nyquist, mostra que para frequências muito baixa há um pequeno semi-circulo, devido às corrente iônicas, mas não influencia nas medidas apresentadas.

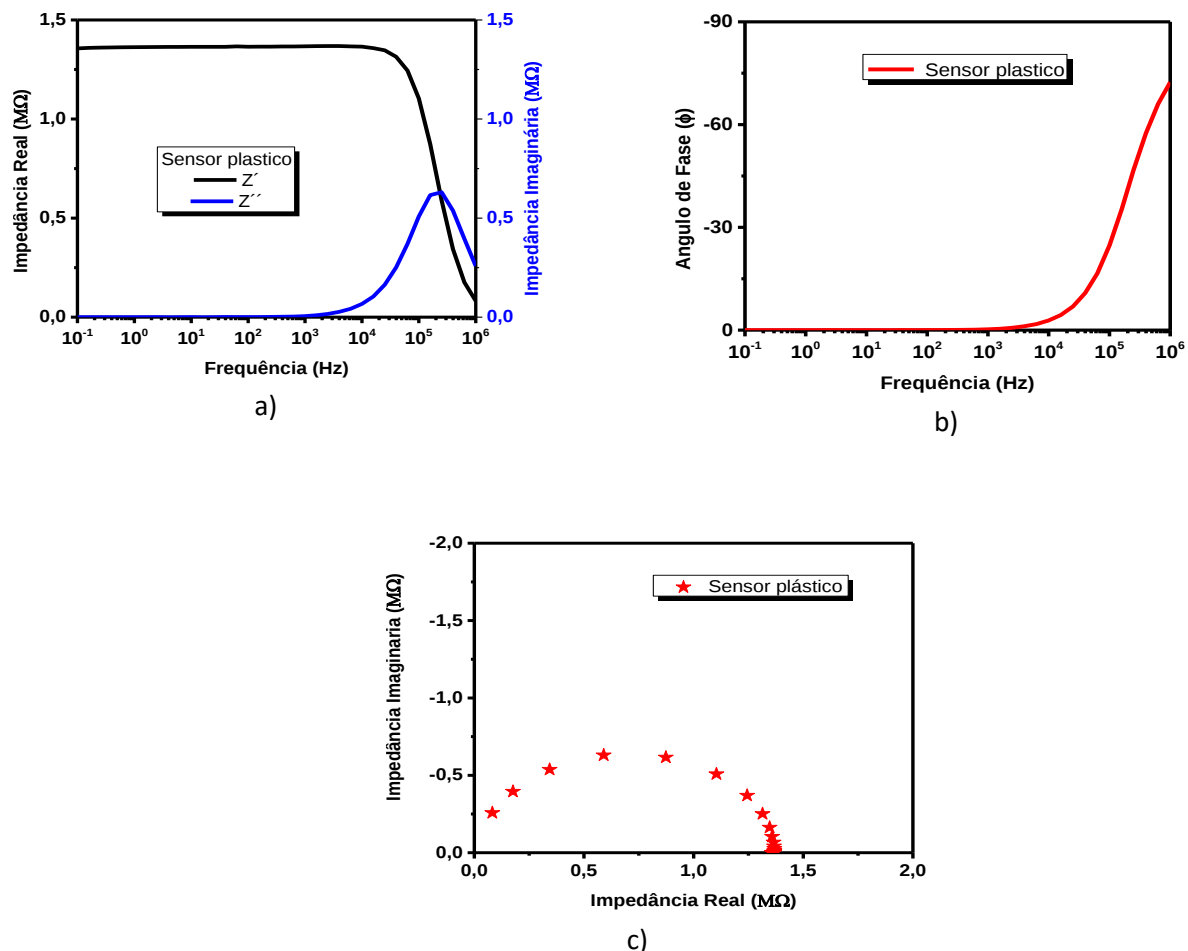


Figura 57 - (a) Diagrama de Bode; (c) medidas de Ângulo de Fase e (d) Diagrama de Nyquist para os sensores impressos sobre o PET.

Medidas de corrente em relação ao tempo (I vs. T) em sensores de papel (seção 5.5) foram descartadas devido a existência de comportamentos capacitivos em baixa frequência. Esta capacitância estava ligada aos processos de difusão de cargas em uma matriz porosa. Já em sensores plásticos não temos este efeito, o que torna medidas I vs. T mais adequadas por proporcionar uma análise mais simples e instantâneas das variações de r.

A figura 60 apresenta medidas de I vs. T em ambiente seco (UR = 16%) e ambiente contendo umidade (UR = 40%) para sensores plásticos. A medida consiste na aplicação de uma tensão de 1V (por 100 segundos) e, logo após, curto circuito por outros 100s.

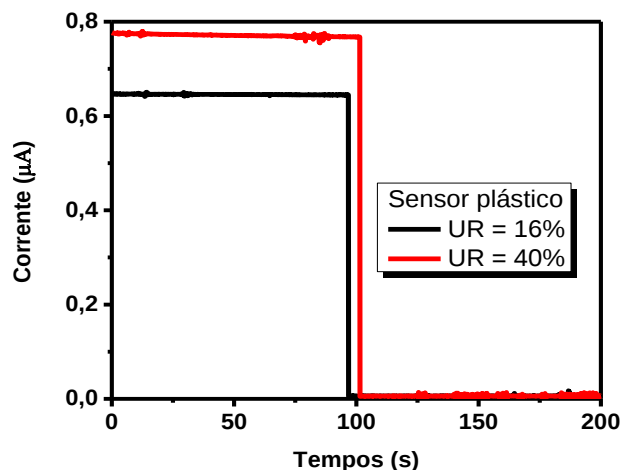
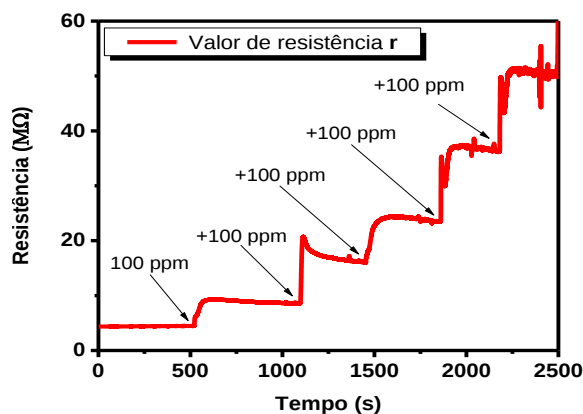


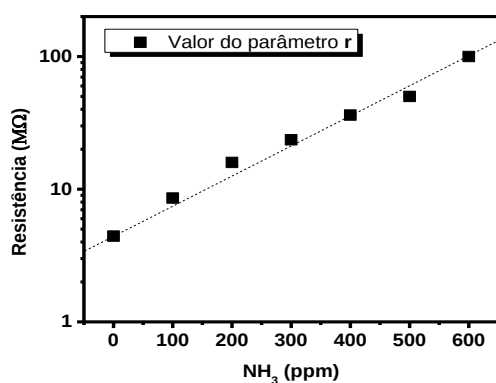
Figura 58 - Curvas de I vs. T para o sensor impresso sobre PET em ambiente seco (16%) e com umidade (UR=40%).

Nos sensores plásticos, para ambos percentuais de UR, os valores da corrente elétrica se mantiveram estáveis durante o período de tensão aplicado e, após curto circuitar o sensor, foi observado um decaimento “instantâneo” da corrente mantendo-se nula. Não é observado este comportamento em sensores de papel (Figura 45) devido aos processos capacitivos, já discutidos. Outra diferença é que apresenta menor dependência com a umidade. Ao alterar em 24% a umidade relativa do ambiente a variação da corrente é próxima de 20%, enquanto para sensores de papel temos uma variação próxima de 80% (Figura 53).

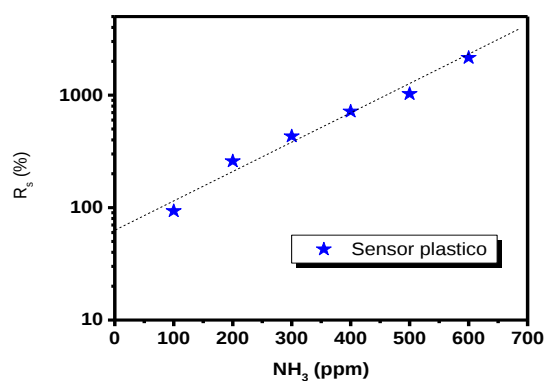
Assim, através de medidas I vs. T, podemos aferir os valores de r durante um intervalo de tempo contínuo. A Figuras 61a apresenta as variações da resistência ao adicionar 100 ppm de amônia ao sistema em intervalos de 500 segundos. Na Figura 61b é apresentada a relação entre a resistência e a concentração e, por fim, na Figura 61c é apresentada a resposta sensitiva em função da concentração de NH_3 .



a)



b)



c)

Figura 59 - (a) Medidas em modo contínuo das variações sofridas pela resistência elétrica a cada adição de 100 ppm de NH_3 . (b) Relação entre a resistência r e a concentração de NH_3 . (c) Resposta sensível para o sensor impresso sobre PET.

Com base na variação da resistência (Figura 61a), podemos perceber uma resposta relativamente rápida e um tempo médio inferior à 100 segundos para que o valor de resistência atinja uma estabilidade, caracterizando um equilíbrio entre camada ativa e a concentração de NH_3 no interior da câmara. Um crescimento da resistência é observado com o aumento da concentração de NH_3 (Figura 61b) e uma resposta sensível de 93,3% (Figura 61c) ao adicionar a menor quantidade de amônia (100 ppm) dentro da câmara.

De acordo com a Tabela 2, ambientes contendo 16 a 20 ppm são considerados como em boas condições para a produção de suínos e aves. Para avaliar se o sensor plástico responde a estas concentrações adicionou concentrações múltiplas de 16 ppm do gás amoníaco à câmara e acompanhou a resposta sensível em função do tempo. Na Figura 62a é apresentada a resposta sensível para os sensores plásticos ao adicionar estes valores

de NH_3 .

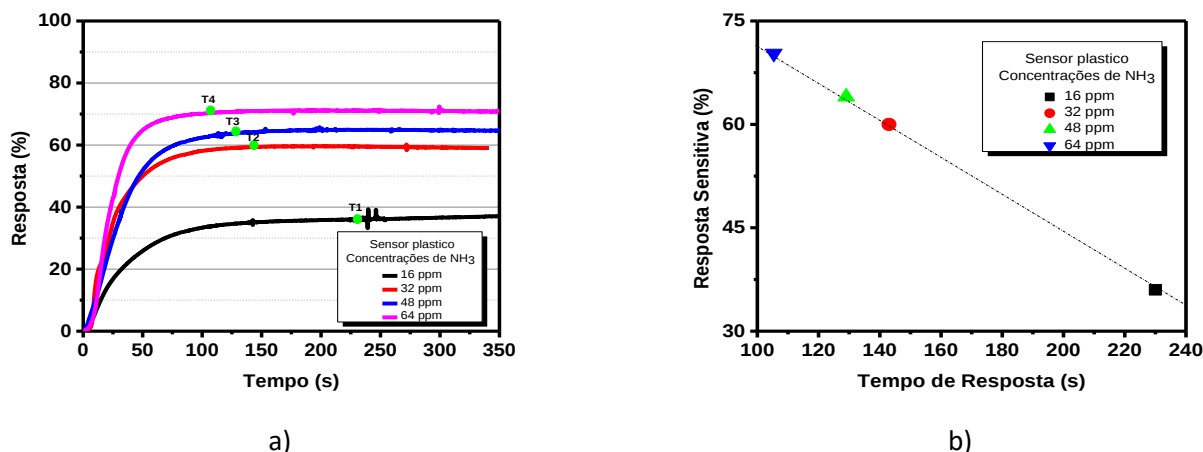


Figura 60 - (a) Variação da resposta resistiva em função do tempo ao adicionar diferentes quantidades de NH_3 no sistema. (b) Relação entre a resposta sensítica e o tempo de resposta para as concentrações de NH_3 .

O sensor plástico apresentou uma maior resposta sensítiva e menor tempo de resposta, quando se tem 64 ppm dentro da câmara, em comparação ao sensor de papel (Figura 58). O sensor de papel demora 27 minutos para apresentar uma variação de 60% do valor de resistência inicial (antes de adicionar o gás) enquanto o sensor plástico atinge 70% desta variação nos primeiros 100 segundos. Em concentrações menores que 60 ppm, o sensor plástico também apresentou resposta sensítiva e tempo de resposta satisfatórios (Figura 62b). Ao adicionar 16 ppm (menos quantidade de gás NH_3 adicionado) o sensor apresentou uma resposta de 36% em um tempo de 230 segundos. Ainda em análise da Figura 62b, percebe-se uma relação linear entre a resposta sensítiva e o tempo de resposta. Ou seja, uma maior a concentração do gás resulta em um aumento na interação entre a camada ativa e as moléculas NH_3 promovendo uma maior desdopagem em menores tempos.

Portanto, sensores plásticos apresentaram uma melhor estabilidade, sensibilidade e tempo de resposta melhores que os sensores de papel. Neste estudo os parâmetros de impressão foram mantidos constante. Portanto, possíveis melhoras nas propriedades dos sensores plásticos podem ser obtidas variando estes parâmetros, por exemplo, de forma a diminuir a espessura da camada ativa aumentando, assim, a sensibilidade do filme.

Assim, os sensores plásticos apresentados nesta seção demonstraram boas características para o monitoramento de forma momentânea e/ou integrativa de amônia

em baixas concentrações.

5. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados nesta dissertação demonstram que é viável preparar sensor de umidade e amônia via impressão jato de tinta comercial. Os processos de obtenção das tintas tanto de PEDOT:PSS quanto de PANI foram relativamente simples e compatíveis com as propriedades das tintas comerciais resultando em uma deposição de forma homogênea e sem entupimento dos cartuchos.

Imagens de MEV para os filmes de PEDOT:PSS impressos sobre papel sulfite mostram que após depositar $2,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ de material inicia-se a formação de um filme percolado sobre este substrato. Esta percolação também foi observada através de medidas de resistência de folha na qual, quando se tem a mesma densidade superficial de material depositado, há uma significativa redução da resistência em comparação ao papel puro. Em substratos menos rugosos, como o papel vegetal, esta percolação é observada em menores densidades superficiais. Após o material impresso recobrir o substrato, minimizando os efeitos das irregularidades superficiais, os filmes de PEDOT:PSS apresentam valores de resistividade com baixa influência do substrato, aproximando de um regime ôhmico no qual a resistência de folha diminui de forma proporcional ao aumento da densidade superficial ($n \sim 1$). Com esta condição, ao imprimir PEDOT:PSS sobre o papel sulfite, encontra-se valores de resistividade do filme próximos (75%) daquelas apresentada pelo fabricante.

Ao depositar a PANI em seu estado desdopado sobre o papel, não se observou uma diferença significativa nas propriedades elétricas do papel e este resultado é independente do número de impressões. Por outro lado, após ser dopado, foi observado uma grande redução nos valores de resistência de folha.

Para a produção de dispositivos visando o sensoriamento de umidade e amônia, foram utilizados cinco impressões de PEDOT:PSS como eletrodos e três impressões de PANI como camada ativa usando a tonalidade máxima (T5). Foi elaborado um circuito equivalente para o dispositivo contendo os parâmetros r , R e CPE usando medidas AC e DC. Em relação a variação destes parâmetros devido exposição à umidade, Concluímos que o parâmetro r demonstrou melhor resposta e linearidade (em escala log-log) com as variações das concentrações destes analitos, o que possibilita a atuação do sistema PANI/PEDOT:PSS/papel como sensor de umidade. Medidas de V vs. T onde se faz passar uma corrente elétrica constante, da ordem de microampères, demonstrou uma boa

alternativa para se obter com precisão as variações do valor da resistência r , dispensando o acompanhamento destas avaliações por espectroscopia de impedância, ou pela aplicação de tensão por longos períodos o que, combinado com umidades relativas elevadas, pode acarretar na degradação do sensor.

Ao aplicar o dispositivo impresso sobre o papel como sensor de amônia, este apresentou uma baixa resposta sensitiva e tempo de resposta elevado. Um tratamento térmico com intuito de evaporar o excesso de HCl no interior do sulfite e melhorar a sensibilidade e o tempo de resposta para o sensor foi realizado. Embora o sensor apresentou melhoras após o tratamento, problemas relativos a efeitos de difusão, proveniente da presença do HCl permeando a matriz porosa do papel, ainda foram observados sugerindo, assim, a aplicação de um novo material como substrato.

Dispositivos impressos sobre substratos plásticos foram produzidos utilizando os mesmos parâmetros na produção de sensores de papel. Estes dispositivos, denominados sensores plásticos, não apresentaram efeitos de difusão e seu comportamento elétrico foi modelado como sendo apenas um resistor r . Devido a esta característica, foi possível aferir as variações dos valores de resistência, a cada adição de concentrações do gás amônia dentro da câmara, mantendo a tensão entre os eletrodos constante durante todo o intervalo de medida. Além da facilidade de medida, sensores plásticos apresentaram valores de resposta sensitiva e tempo de resposta satisfatórios para a sua aplicação no monitoramento de ambientes onde o nível de amônia deve estar em baixas concentrações, como por exemplo na produção de aves e suínos onde o controle deste gás é de fundamental importância para o bem-estar dos animais e trabalhadores. Devido ao tempo de resposta e a resposta sensitiva para os sensores plásticos estarem diretamente ligados à desdopagem da camada ativa, estudos variando a espessura dos filmes de PANI sobre o PET devem ser realizados com o intuito de melhorar as propriedades apresentadas por estes sensores.

6. REFERÊNCIAS

- [1] S. P. Burg, *Hypobaric Storage in Food Industry*. Elsevier, 2014.
- [2] T. Mäkelä, T. Haatainen, P. Majander, and J. Ahopelto, "Continuous roll to roll nanoimprinting of inherently conducting polyaniline," *Microelectron. Eng.*, vol. 84, no. 5–8, pp. 877–879, May 2007.
- [3] T. K. Kololuoma, M. Tuomikoski, T. Makela, J. Heilmann, T. Haring, J. Kallioinen, J. Hagberg, I. Kettunen, and H. K. Kopola, "<title>Towards roll-to-roll fabrication of electronics, optics, and optoelectronics for smart and intelligent packaging</title>," vol. 5363, pp. 77–85, Jun. 2004.
- [4] J. Courbat and Y. B. Kim, "Inkjet printing on paper for the realization of humidity and temperature sensors," *Solid-State Sensors, ...*, pp. 1356–1359, Jun. 2011.
- [5] B. Adhikari and S. Majumdar, "Polymers in sensor applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 7, pp. 699–766, 2004.
- [6] J.-H. Lee, H.-S. Shin, S.-I. Na, and H.-K. Kim, "Transparent and flexible PEDOT:PSS electrodes passivated by thin IZTO film using plasma-damage free linear facing target sputtering for flexible organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 109, pp. 192–198, Feb. 2013.
- [7] J. G. Tait, B. J. Worfolk, S. a. Maloney, T. C. Hauger, A. L. Elias, J. M. Buriak, and K. D. Harris, "Spray coated high-conductivity PEDOT:PSS transparent electrodes for stretchable and mechanically-robust organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 110, pp. 98–106, 2013.
- [8] F.-W. Zeng, X.-X. Liu, D. Diamond, and K. T. Lau, "Humidity sensors based on polyaniline nanofibres," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 143, no. 2, pp. 530–534, Jan. 2010.
- [9] S. Sharma, S. Hussain, S. Singh, and S. S. Islam, "MWCNT-conducting polymer composite based ammonia gas sensors: A new approach for complete recovery process," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 194, pp. 213–219, Apr. 2014.
- [10] S. P. Basak, B. Kanjilal, P. Sarkar, and A. P. F. Turner, "Application of electrical impedance spectroscopy and amperometry in polyaniline modified ammonia gas sensor," *Synth. Met.*, vol. 175, pp. 127–133, Jul. 2013.
- [11] M. T. S. Chani, K. S. Karimov, F. A. Khalid, and S. A. Moiz, "Polyaniline based impedance humidity sensors," *Solid State Sciences*, vol. 18, pp. 78–82, Apr-2013.
- [12] E. Tekin, P. J. Smith, and U. S. Schubert, "Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles," *Soft Matter*, vol. 4, no. 4, p. 703, 2008.
- [13] B.-J. de Gans, P. C. Duineveld, and U. S. Schubert, "Inkjet Printing of Polymers: State of the Art and Future Developments," *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 3, pp. 203–213, Feb. 2004.
- [14] M. Yoshida, S. Uemura, and T. Kodzasa, "High performance organic FET with double-semiconductor layers," *Synth. Met.*, vol. 137, no. 1–3, pp. 893–894, Apr. 2003.
- [15] K. E. Paul, W. S. Wong, S. E. Ready, and R. a. Street, "Additive jet printing of polymer thin-film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 10, p. 2070, 2003.
- [16] S. H. Ko, J. Chung, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, and D. Poulikakos, "Fabrication of multilayer passive and active electric components on polymer using inkjet printing and low temperature laser processing," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 134, no. 1, pp. 161–168, Feb. 2007.
- [17] Y. Diao, B. C.-K. Tee, G. Giri, J. Xu, D. H. Kim, H. a Becerril, R. M. Stoltenberg, T. H. Lee, G. Xue, S. C. B. Mannsfeld, and Z. Bao, "Solution coating of large-area organic semiconductor thin films with aligned single-crystalline domains.," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 7, pp. 665–71, Jul. 2013.
- [18] K. Crowley, M. R. Smyth, A. J. Killard, and A. Morrin, "Printing polyaniline for sensor applications," *Chem. Pap.*, vol. 67, no. 8, pp. 771–780, Dec. 2012.
- [19] A. Morrin, O. Ngamna, E. O'Malley, N. Kent, S. E. Moulton, G. G. Wallace, M. R. Smyth, and A. J. Killard, "The fabrication and characterization of inkjet-printed polyaniline nanoparticle films," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 16, pp. 5092–5099, Jun. 2008.

- [20] R. Vyas and V. Lakafosis, "Paper-based RFID-enabled wireless platforms for sensing applications," *Microw. Theory ...*, vol. 57, no. 5, pp. 1370–1382, May 2009.
- [21] X. Y. Liu, M. O'Brien, and M. Mwangi, "Paper-based piezoresistive MEMS force sensors," ... *Syst. (MEMS)*, ..., pp. 133–136, Jan. 2011.
- [22] a. Arena, N. Donato, G. Saitta, a. Bonavita, G. Rizzo, and G. Neri, "Flexible ethanol sensors on glossy paper substrates operating at room temperature," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 145, no. 1, pp. 488–494, Mar. 2010.
- [23] T. Unander and H. Nilsson, "Characterization of printed moisture sensors in packaging surveillance applications," *Sensors Journal, IEEE*, vol. 9, no. 8, pp. 922–928, Aug. 2009.
- [24] J. P. Rolland and D. a. Mourey, "Paper as a novel material platform for devices," *MRS Bull.*, vol. 38, no. 04, pp. 299–305, Apr. 2013.
- [25] T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, and J. C. Sturm, "Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 5, p. 519, 1998.
- [26] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and a. Kahn, "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 11, p. 1348, 1997.
- [27] S.-C. Chang, J. Bharathan, Y. Yang, R. Helgeson, F. Wudl, M. B. Ramey, and J. R. Reynolds, "Dual-color polymer light-emitting pixels processed by hybrid inkjet printing," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 18, p. 2561, 1998.
- [28] Z. Bao, A. J. Lovinger, and O. Cherniavskaya, "Material issues for construction of organic and polymeric driving circuits for display and electronic applications," *Macromol. Symp.*, vol. 154, no. 1, pp. 199–208, Apr. 2000.
- [29] H. Sirringhaus, "High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits," *Science (80-.)*, vol. 290, no. 5499, pp. 2123–2126, Dec. 2000.
- [30] S. Wagner, S. J. Fonash, T. N. Jackson, and J. C. Sturm, "Flexible display enabling technology," 2001, pp. 226–244.
- [31] T. Homo and C. D. Technology, "Light-emitting polymer technology comes to the forefront," no. june, pp. 2–5, 2002.
- [32] Y. Liu, T. Cui, and K. Varahramyan, "All-polymer capacitor fabricated with inkjet printing technique," *Solid. State. Electron.*, vol. 47, no. 9, pp. 1543–1548, Sep. 2003.
- [33] B. Chen, T. Cui, Y. Liu, and K. Varahramyan, "All-polymer RC filter circuits fabricated with inkjet printing technology," *Solid. State. Electron.*, vol. 47, no. 5, pp. 841–847, May 2003.
- [34] J. Jang, J. Ha, and J. Cho, "Fabrication of water-dispersible polyaniline-poly(4-styrenesulfonate) nanoparticles for inkjet-printed chemical-sensor applications," *Adv. Mater.*, vol. 19, pp. 1772–1775, 2007.
- [35] E. Becker, R. Parashkov, G. Ginev, D. Schneider, S. Hartmann, F. Brunetti, T. Dobbertin, D. Metzendorf, T. Riedl, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky, "All-organic thin-film transistors patterned by means of selective electropolymerization," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 19, p. 4044, 2003.
- [36] S. Sanaur, A. Whalley, B. Alameddine, M. Carnes, and C. Nuckolls, "Jet-printed electrodes and semiconducting oligomers for elaboration of organic thin-film transistors," *Org. Electron.*, vol. 7, no. 5, pp. 423–427, Oct. 2006.
- [37] T. C. Gomes, C. J. L. Constantino, E. M. Lopes, A. E. Job, and N. Alves, "Thermal inkjet printing of polyaniline on paper," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 24, pp. 7200–7204, Oct. 2012.
- [38] "microdrop." [Online]. Available: <http://www.microdrop.com/products.html>.
- [39] "Dimatix." [Online]. Available: http://www.fujifilmusa.com/products/industrial_inkjet_printheads/deposition-products/dmp-2800/.

- [40] "Litrex." [Online]. Available: <http://www.uk-cpi.com/pe-equipment/litrex-industrial-scale-inkjet-printer/>.
- [41] E. Özkol, J. Ebert, K. Uibel, a. M. Wätjen, and R. Telle, "Development of high solid content aqueous 3Y-TZP suspensions for direct inkjet printing using a thermal inkjet printer," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 3, pp. 403–409, Feb. 2009.
- [42] M. V. Kulkarni, S. K. Apte, S. D. Naik, J. D. Ambekar, and B. B. Kale, "Ink-jet printed conducting polyaniline based flexible humidity sensor," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 178, pp. 140–143, Mar. 2013.
- [43] C. Chiang, C. F. Jr, and Y. Park, "Electrical conductivity in doped polyacetylene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no. 17, pp. 1098–1101, Oct. 1977.
- [44] L. H. C. Mattoso, *Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades*, 19th ed. 1996.
- [45] F. Wudl, R. Angus, F. L. Lu, P. M. Allemand, D. J. Vachon, M. Nowak, Z. X. Liu, and A. J. Heeger, "Poly (pphenyleneamineimine): Synthesis and Comparison to Polyaniline," no. 6, pp. 3677–3684, 1987.
- [46] Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, "Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers," *Synth. Met.*, vol. 48, no. 1, pp. 91–97, Jun. 1992.
- [47] V. Chabukswar, S. Pethkar, and A. Athawale, "Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor," *Sensors Actuators B ...*, vol. 77, no. March, pp. 657–663, 2001.
- [48] A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, "Polyanilines: a novel class of conducting polymers," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 88, p. 317, 1989.
- [49] S. Stafstrom, J. L. Bredas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, and A. G. Macdiarmid, "Polaron Lattice in Highly Conducting Polyaniline - Theoretical and Optical Studies," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, no. 13, pp. 1464–1467, 1987.
- [50] C. Heleno, "Preparação e caracterização de sensores de amônia baseados em filmes ultrafinos de polianilina e polianilina-ftalocianinas," 2007.
- [51] A. J. Heeger, "Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture) Copyright(c) The Nobel Foundation 2001. We thank the Nobel Foundation, Stockholm, for permission to print this lecture.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 40, no. 14, pp. 2591–2611, Jul. 2001.
- [52] A. Alix, V. Lemoine, M. Nechtschein, J. P. Travers, and C. Menardo, "Water absorption study in polyaniline," *Synth. Met.*, vol. 29, no. 1, pp. 457–462, Mar. 1989.
- [53] E. M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, and C. Tsintavis, "Polyaniline: A historical survey," *Synth. Met.*, vol. 36, no. 2, pp. 139–182, Jun. 1990.
- [54] B. Z. Lubentsov, O. N. Timofeeva, and M. L. Khidekel', "Conducting polymer interaction with gaseous substances II. PANI-H₂O, PANI-NH₃," *Synth. Met.*, vol. 45, no. 2, pp. 235–240, Nov. 1991.
- [55] D. Nicolas-Debarnot and F. Poncin-Epaillard, "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors," *Anal. Chim. Acta*, vol. 475, no. 1–2, pp. 1–15, Jan. 2003.
- [56] T. Stöcker, A. Köhler, and R. Moos, "Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 50, no. 14, pp. 976–983, 2012.
- [57] "Sigma-Aldrich." [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/483095?lang=pt®ion=BR>. [Accessed: 01-Jan-2015].
- [58] K. Crowley, A. Morrin, R. L. Shepherd, M. In Het Panhuis, G. G. Wallace, M. R. Smyth, and A. J. Killard, "Fabrication of polyaniline-based gas sensors using piezoelectric inkjet and screen printing for the detection of hydrogen sulfide," *IEEE Sens. J.*, vol. 10, pp. 1419–1426, 2010.
- [59] Y. Xia, W. Zhang, M. Ha, J. H. Cho, M. J. Renn, C. H. Kim, and C. D. Frisbie, "Printed sub-2 V

- Gel-electrolyte-gated polymer transistors and circuits,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 4, pp. 587–594, 2010.
- [60] J. H. Cho, J. Lee, Y. Xia, B. Kim, Y. He, M. J. Renn, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, “Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 900–906, 2008.
- [61] J. Vaillancourt, H. Zhang, P. Vasinajindakaw, H. Xia, X. Lu, X. Han, D. C. Janzen, W. S. Shih, C. S. Jones, M. Stroder, M. Y. Chen, H. Subbaraman, R. T. Chen, U. Berger, and M. Renn, “All ink-jet-printed carbon nanotube thin-film transistor on a polyimide substrate with an ultrahigh operating frequency of over 5 GHz,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 24, pp. 22–25, 2008.
- [62] D. Tobjörk, N. J. Kaihovirta, T. Mäkelä, F. S. Pettersson, and R. Österbacka, “All-printed low-voltage organic transistors,” *Org. Electron.*, vol. 9, no. 6, pp. 931–935, Dec. 2008.
- [63] N. J. Kaihovirta, D. Tobjörk, T. Mäkelä, and R. Österbacka, “Absence of substrate roughness effects on an all-printed organic transistor operating at one volt,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 5, pp. 2006–2009, 2008.
- [64] L. Basiricò, P. Cosseddu, B. Fraboni, and A. Bonfiglio, “Inkjet printing of transparent, flexible, organic transistors,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 4, pp. 1291–1294, 2011.
- [65] D. Tobjörk and R. Österbacka, “Paper electronics,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 17, pp. 1935–1961, 2011.
- [66] R. Pelton, “Bioactive paper provides a low-cost platform for diagnostics,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 925–942, Sep. 2009.
- [67] *The Chemistry of Paper*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1996.
- [68] Y. H. Kim, D. G. Moon, and J. I. Han, “Organic TFT array on a paper substrate,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 25, no. 10, pp. 702–704, 2004.
- [69] D. Nilsson, N. Robinson, M. Berggren, and R. Forchheimer, “Electrochemical logic circuits,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 3, pp. 353–358, 2005.
- [70] P. Andersson, D. Nilsson, P. O. Svensson, M. Chen, a. Malmström, T. Remonen, T. Kugler, and M. Berggren, “Active matrix displays based on all-organic electrochemical smart pixels printed on paper,” *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 20, pp. 1460–1464, 2002.
- [71] E. Fortunato, N. Correia, P. Barquinha, L. Pereira, G. Goncalves, and R. Martins, “High-performance flexible hybrid field-effect transistors based on cellulose fiber paper,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 29, no. 9, pp. 988–990, 2008.
- [72] *Global Physical Climatology*, vol. 56. Elsevier, 1994.
- [73] P. U. B. THOMAZINI, Daniel, ALBUQUERQUE, *Sensores Industriais: Fundamentos e Aplicações*, 5. ed. São Paulo: Érica Ltda, 2008.
- [74] M. V. Kulkarni and A. K. Viswanath, “Spectroscopic, thermal and electrical properties of sulphonic acids doped poly(o-anisidine) and their application as humidity sensor,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 107, no. 2, pp. 791–797, Jun. 2005.
- [75] M. D. M. Joseph M. Moran, *Meteorology: The Atmosphere and Science of Weather*, 5th ed. new Jersey, 1997.
- [76] “Morgania Quimica.” [Online]. Available: <http://www.morganiaquimica.com.br/pdfprodutos/fispq.pdf>. [Accessed: 10-Dec-2014].
- [77] C. Augusto, D. P. Sampaio, I. D. A. Nääs, and D. D. Salgado, “Amônia, gás sulfídrico, metano e monóxido de carbono na produção de suínos 1,” pp. 156–164, 2006.
- [78] A. N. Owada, I. D. E. A. Nääs, D. J. D. E. Moura, and M. D. O. S. S. Baracho, “Estimating broiler welfare as function of ammonia concentration and light level inside housing,” pp. 611–618.
- [79] P.-G. Su and L.-N. Huang, “Humidity sensors based on TiO₂ nanoparticles/polypyrrole composite thin films,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 123, no. 1, pp. 501–507, Apr. 2007.

- [80] M. J. Yang, Y. Li, N. Camaioni, G. Casalbore-miceli, A. Martelli, and G. Ridol, "Polymer electrolytes as humidity sensors : progress in improving an impedance device," vol. 86, pp. 229–234, 2002.
- [81] D. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, and J. Zhang, Eds., *Printed Organic and Molecular Electronics*. Boston, MA: Springer US, 2004.
- [82] B. Trnovec, M. Stanel, U. Hahn, A. C. Hübler, H. Kempa, R. Sangl, and M. Forster, "Coated Paper for Printed Electronics," pp. 48–51, 2009.
- [83] J. R. M. W. B. Johnson, *Impedance Spectroscopy*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [84] Aldo Eloizo Job, "Estudos em filmes de poli(tereftalato de etileno) recoberto com polianilina condutora," IFSC, 1998.
- [85] C. Emptor, "Material safety data sheets," *Arch Intern Med*, no. 5, pp. 1–7, 1990.
- [86] R. F. Bianchi, G. F. Leal Ferreira, C. M. Lepienski, and R. M. Faria, "Alternating electrical conductivity of polyaniline," *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 9, p. 4602, 1999.
- [87] D. Tobjörk and R. Österbacka, "Paper electronics.," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 17, pp. 1935–61, May 2011.
- [88] T. Mustonen, K. Kordás, S. Saukko, G. Tóth, J. S. Penttilä, P. Helistö, H. Seppä, and H. Jantunen, "Inkjet printing of transparent and conductive patterns of single-walled carbon nanotubes and PEDOT-PSS composites," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 244, no. 11, pp. 4336–4340, 2007.
- [89] R. Xu, P. D. Fleming, A. Pekarovicova, and A. Rasmusson, "Erratum: The Effect of Ink Jet Paper Roughness on Print Gloss," *J. Imaging Sci. Technol.*, vol. 51, no. 2, p. iv, 2007.
- [90] W. Emphasis, P. Concepts, and E. Processes, *With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*. .
- [91] S. Aldrich, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)." [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/483095?lang=pt®ion=BR>.
- [92] A. Lasia, *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*, vol. 32. 2002.
- [93] a. S. Elwakil and B. Maundy, "Extracting the Cole-Cole impedance model parameters without direct impedance measurement," *Electron. Lett.*, vol. 46, no. 20, p. 1367, 2010.
- [94] B. Rigaud, L. Hamzaoui, M. R. Frikha, N. Chauveau, and J. P. Morucci, "In vitro tissue characterization and modelling using electrical impedance measurements in the 100 Hz-10 MHz frequency range," *Physiol. Meas.*, vol. 16, no. 3 Suppl A, pp. A15–A28, 1995.
- [95] C. M. Gore, J. O. White, E. D. Wachsman, and V. Thangadurai, "Effect of composition and microstructure on electrical properties and CO₂ stability of donor-doped, proton conducting BaCe_{1-(x+y)ZrxNbyO₃}," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 7, p. 2363, 2014.
- [96] N. Narendar, G. C. Mather, P. a. N. Dias, and D. P. Fagg, "The importance of phase purity in Ni–BaZr_{0.85Y0.15O₃-δ} cermet anodes – novel nitrate-free combustion route and electrochemical study," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 3, p. 859, 2013.
- [97] T. Tonosaki, T. Oho, K. Isomura, and K. Ogura, "Effect of the protonation level of poly(o-phenylenediamine) (PoPD) on the ac impedance of humidity-sensitive PoPD/poly(vinyl alcohol) composite film," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 520, no. 1–2, pp. 89–93, Feb. 2002.
- [98] Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Matsuguchi, "Humidity sensors based on polymer thin films," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 35, no. 1–3, pp. 85–90, Sep. 1996.
- [99] B. M. Kulwicki, "Humidity Sensors," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 4, pp. 697–708, Apr. 1991.
- [100] N. Yamazoe and Y. Shimizu, "Humidity sensors: Principles and applications," *Sensors and Actuators*, vol. 10, no. 3–4, pp. 379–398, Nov. 1986.
- [101] "Pressão de Vapor." [Online]. Available: https://pt.wikipedia.org/wiki/Press%C3%A3o_de_vapor.

