

Guilherme Rodrigues de Lima

**Desenvolvimento e caracterização de etiquetas de identificação por
radiofrequência utilizadas como sensores físico-químicos**

São José do Rio Preto
2023

Guilherme Rodrigues de Lima

**Desenvolvimento e caracterização de etiquetas de identificação por
radiofrequência utilizadas como sensores físico-químicos**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

São José do Rio Preto
2023

L732d

Lima, Guilherme Rodrigues de

Desenvolvimento e caracterização de etiquetas de identificação por radiofrequência utilizadas como sensores físico-químicos / Guilherme Rodrigues de Lima. -- São José do Rio Preto, 2023

87 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Lucas Fugikawa Santos

1. Ciência dos materiais. 2. Dispositivos de filme fino. 3. Sistemas de comunicação sem fio. I. Título.

Guilherme Rodrigues de Lima

**Desenvolvimento e caracterização de etiquetas de identificação
por radiofrequência utilizadas como sensores físico-químicos**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos
UNESP – Câmpus de Rio Claro
Orientador

Prof. Dr. Neri Alves
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

Prof. Dr. Alexandre de Castro Maciel
UFPI – Teresina, PI

Prof. Dr. Rafael Henriques Longaresi
UFSCar – Câmpus Sorocaba

Prof. Dr. Florian Stephen Günther
UNESP – Câmpus de Rio Claro

Rio Claro
29 de março de 2023

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos pela orientação e todos os ensinamentos. Suas instruções, idéias, sugestões críticas e apoio foram essenciais durante todo o doutorado e elaboração do desse trabalho.

Agradeço meus pais, Luciana e Ronaldo e meus familiares, Giane, Roseli e Antônio por sempre me apoiarem durante o doutorado.

Agradeço meus amigos do laboratório de optoeletrônica, José Bruno, João Paulo Braga, João Mendes, Danilo do Santos, Guilherme Kubo, e aos meus amigos do Departamento de Física do IGCE e IBILCE que mantiveram estímulos nos momentos mais árduos no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço os professores, colaboradores e funcionários do IGCE que sempre estiveram prontos a ajudar e a todos aqueles que diretamente e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

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

RESUMO

Neste trabalho, desenvolvemos e caracterizamos etiquetas (“tags”) de identificação por radiofrequência (RFID) para a utilização como sensores físico-químicos. Em uma primeira etapa, trabalhamos com tags passivas de alta frequência (HF) comerciais (Texas CI) acopladas a sensores de filme fino de diferentes materiais manipulados e depositados em nosso laboratório. Foram utilizados filmes de óxidos metálicos (ZnO, IZO, AZO e ITO) depositados por pulverização catódica (RF sputtering) sobre eletrodos interdigitados com o intuito de demonstrar uma resposta diferenciada para cada material quando expostos à radiação ultravioleta (UVA). Filmes de polianilina (Pani), depositados por drop casting, foram utilizados acoplados às tags RFID para demonstrar a viabilidade de utilização como sensor químico (HCl) em ambiente aquoso. Foi desenvolvido todo um sistema de detecção sem-fio por radiofrequência na faixa de operação das tags (em torno de 13,56 MHz), assim como foi realizada uma comparação com a detecção por conexão de campo próximo (*near field connection* – NFC) utilizando um smartphone. Foram também desenvolvidas tags tanto sobre placas de circuito impresso (PCBs) quanto sobre substratos flexíveis, para a manufatura de conjuntos (“arrays”) de quatro antenas operando a frequências ligeiramente diferentes (no intervalo de 10 MHz a 18 MHz), acoplados a diferentes filmes orgânicos/híbridos (Pani:pTSA, PEDOT:PSS, MWCNT:P4VP e MoS₂:P4VP:PSS), com o intuito de realizar uma detecção multivariada de diferentes compostos orgânicos voláteis (VOCs). O resultado é um espectro em frequência que permite determinar o tipo de composto volátil e sua concentração sem a necessidade de conexão por fios. A tecnologia nesse trabalho fornece um método barato e simples para a detecção tanto de substâncias químicas quanto a de medida de grandezas físicas sem a necessidade de sistemas complexos de medida, podendo utilizar protocolos disponíveis em dispositivos como tablets e smartphones.

Palavras-chave: Etiquetas de identificação por radiofrequência. Comunicação sem-fio. Filmes finos. Dispositivos eletrônicos. Sensores físico-químicos. Amplificador Lock-In.

ABSTRACT

In this work, we developed and characterized radio-frequency identification (RFID) tags for use as physical-chemical sensors. In a first part of the work, we used passive high-frequency (HF) commercial tags (Texas CI) coupled to thin film sensors of different materials manipulated and deposited in our laboratory. Metal oxide films (ZnO, IZO, AZO and ITO) deposited by RF sputtering onto interdigitated electrodes were used in order to demonstrate a different response for each material when exposed to ultraviolet radiation (UVA). Polyaniline films (Pani), deposited by drop casting, were used coupled to RFID tags to demonstrate the feasibility of using them as a chemical sensor (HCl) in an aqueous environment. A complete radiofrequency wireless detection system was developed in the operating range of the tags (around 13.56 MHz), as well as a comparison with near field connection (NFC) detection using a smartphone. Tags were also developed both on printed circuit boards (PCBs) and on flexible substrates, for the manufacture of arrays of four antennas operating at slightly different frequencies (in the range of 10 MHz to 18 MHz), coupled to different organic/hybrid films (Pani:pTSA, PEDOT:PSS, MWCNT:P4VP and MoS₂:P4VP:PSS), in order to perform a multivariate detection of different volatile organic compounds (VOCs). The result is a frequency spectrum that allows the determination of the type of volatile compound and its concentration without the need for a wired connection. This technology provides a cheap and simple method for the detection of both chemical substances and the measurement of physical quantities without the need for complex measurement systems, being able to use protocols available on devices such as tablets and smartphones.

Keywords: Radio-frequency identification tags. Wireless communication. Thin films. Electronic devices. Physical-chemical sensors. Lock-In amplifier.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Foto de uma tag de RFID passiva de alta frequência.	24
Figura 2.2: Nomenclatura e frequência de operação de tag de RFID.	25
Figura 2.3: Imagem do circuito equivalente da tag de RFID HF.	26
Figura 2.4: Imagem de uma bobina quadrada plana.	26
Figura 2.5: Foto da Tag da Texas Instruments, modelo RI-I11-112B. Fonte: Texas Instruments.	27
Figura 2.6: desenho técnico em milímetros da tag (datasheet Tag-it™ HF-I Plus Transponder	28
Figura 2.7: Circuito equivalente da tag RFID HF.	29
Figura 2.8: Circuito da ponte de reflexão para alta frequência. Imagem adaptada da referência [1].	30
Figura 2.9: foto da ponte de perda de retorno.	31
Figura 2.10: foto frontal do equipamento Lock-in SR844.	32
Figura 2.11: imagem do software de medida e caracterização das tags de RFID HF.	33
Figura 2.12: Imagem ilustrativa do aparato de medida das tags de RFID HF.	33
Figura 2.13: Foto da tag sobre a antena de medida de atenuação.	34
Figura 2.14: a) Foto da antena de uma especial; b) Foto da antena de três espirais.	34
Figura 2.15: Gráfico do coeficiente de reflexão x frequência para diferentes números de espirais.	35
Figura 2.16: Estrutura geral da Polianilina (PAN), mostrando as unidades reduzidas e oxidadas.	37
Figura 2.17: Esquema da composição geral da PANi indicando as unidades reduzidas (Leucoesmeraldina) e oxidadas (Pernigranilina, Esmeraldina e Esmeraldina Protonada).	38
Figura 2.18: a) Nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT); b) Nanotubo de carbono de parede múltiplas (MWCNT).	39
Figura 2.19: a) Estrutura química do P4VP. Fonte: Sigma Aldrich.	40
Figura 2.20: a) Estrutura química do PEDOT; b) Estrutura química do PSS.	41

Figura 2.21: a) Estrutura química do PVP.	41
Figura 2.22: a) Estrutura química semicondutora (2H) do MoS ₂ , onde os pontos brancos são o S e o pontos pretos o Mo.	42
Figura 3.1: Foto da placa de fenolite constituída com quatro pares de eletrodos interdigitados.	43
Figura 3.2: Imagem das medidas obtidas pelo microscópio digital.	44
Figura 3.3: a) Foto dos eletrodos interdigitados de alumínio depositados sobre substrato com kapton. b) eletrodos curto-circuitados com tinta prata para diminuir a resistência do conjunto.	45
Figura 3.4: a) Foto da amostra depois da deposição do filme de ZnO.	46
Figura 3.5: Foto da máscara da Ossila, modelo E323.	46
Figura 3.6: a) Imagem microscópica dos eletrodos de alumínio depositados sobre o substrato de kapton; b) foto microscópica de um único dispositivo.	47
Figura 3.7: a) Foto da etiqueta com o circuito interdigitado em curto na configuração paralela.	48
Figura 3.8: Design de uma matriz de quatro das antenas com diferentes frequências de ressonância.	50
Figura 3.9: Foto da fita adesiva de cobre. Tamanho: 25 mm x 50 mm.	50
Figura 3.10: Foto do substrato com o filme foto resiste. Tamanho: 25 mm x 50 mm.	51
Figura 3.11: Foto do substrato com as antenas reveladas. Tamanho: 25 mm x 50 mm.	52
Figura 3.12: Foto do substrato com as antenas prontas. Tamanho: 25 mm x 50 mm.	53
Figura 3.13: Foto do substrato de vidro com as antenas acopladas aos capacitores, prontas para caracterização. Tamanho: 25 mm x 50 mm.	53
Figura 3.14: Foto de uma matriz de sensores RFID prontos para a aplicação na detecção de VOCs. Tamanho: 25 mm x 50 mm.	54
Figura 3.15: Foto do substrato de fenolite com as soluções sobre os circuitos interdigitados.	55
Figura 4.1: Foto do suporte da tag em relação a antena; a) 4mm de altura; b) 16mm de altura.	56
Figura 4.2: Gráfico da atenuação em relação à altura das tags.	57

Figura 4.3: Imagem do circuito equivalente da tag com a carga parasita em paralelo com o circuito.	58
Figura 4.4: Gráfico das cargas parasitas em paralelo com o circuito da tag.	58
Figura 4.5: Gráfico da atenuação vs resistência comparado com a leitura utilizando um smartphone.	59
Figura 4.6: Foto do sistema de medida das tags utilizando um smartphone.	59
Figura 4.7: Gráfico da atenuação com e sem o sistema para inserir as cargas parasitas.	60
Figura 4.8: a) Gráfico da atenuação da tag com chip e sem chip; b) circuito equivalente da tag com chip e sem chip.	61
Figura 4.9: Gráfico do coeficiente de reflexão x frequência para diferentes frequências de ressonância.	62
Figura 4.10: Imagem do circuito equivalente da tag com a carga parasita em paralelo com o circuito RC.	63
Figura 4.11: Gráfico das cargas parasitas em paralelo com o circuito da tag.	63
Figura 4.12: Gráfico normalizado das cargas parasitas em paralelo com o circuito da tag.	64
Figura 5.1: a) Foto do sistema de exposição de UV-vis. b) Espectro de luz da lâmpada utilizada.	65
Figura 5.2: Gráfico de corrente x tempo em 10V constante para diferentes tipos de sensores.	66
Figura 5.3: Gráfico de resistência com UV-vis e escuro para diferentes sensores.	66
Figura 5.4: Gráfico de resistência de folha com UV-vis e escuro para diferentes sensores.	67
Figura 5.5: Gráfico de atenuação x tempo para diferentes sensores acoplado na tag com UV-Vis e escuro.	67
Figura 5.6: Gráfico de atenuação x frequência para diferentes sensores com UV-vis e escuro.	68
Figura 5.7: Resposta de atenuação e corrente à exposição de UV-vis, para os sensores fabricados usando filmes de AZO e ZnO como camadas ativas.	67
Figura 5.8: Gráfico de corrente versus tempo, com tensão constante de 10V.	70
Figura 5.9: Gráfico da resistência dos sensores com luz e sem luz.	70

Figura 5.10: Gráfico da resistência de folha dos sensores com UV-vis e no escuro.	71
Figura 5.11: a) Foto do sensor e da tag antes da transferência; b) Foto do sensor em paralelo com tag após a transferência.	72
Figura 5.12: Gráfico da amostra 1 de atenuação x frequência com UV-vis e no escuro.	72
Figura 5.13: Gráfico de atenuação x tempo para diferentes amostras.	73
Figura 5.14: Gráfico da corrente e atenuação x tempo para diferentes amostras.	73
Figura 5.15: a) Gráfico da impedância real pela frequência; b) Gráfico da capacitância real pela frequência.	74
Figura 5.16: Espectro de atenuação para a etiqueta RF acoplada a um filme PANi exposto a diferentes concentrações de HCl.	75
Figura 5.17: Sinal de atenuação em 13,56 MHz para uma etiqueta RFID acoplada a um filme Pani exposto a diferentes concentrações de HCl. O limite de leitura NFC é mostrado na figura.	76
Figura 5.18: Imagem representativa do sistema de detecção VOCs em regime dinâmico.	76
Figura 5.19: a) Foto do suporte de acrílico com PDMS para os sensores. b) Foto do sistema de caracterização dos sensores no fluxo dos VOCs.	77
Figura 5.20: Foto da tag de RF HF acoplada nos sensores para detecção dos VOCs.	77
Figura 5.21: Espectros de impedância real em função da frequência de diferentes filmes sobre pares de eletrodos interdigitados. a) MoS ₂ :P4VP; b) PEDOT:PSS:PVP; c) MWCNT:P4VP e d) Pani:pTSA.	78
Figura 5.22: Gráfico da tag e da tag com os sensores acoplados.	79
Figura 5.23: a) Espectros do coeficiente de reflexão dos sensores acoplados nas antenas em diferentes concentrações de ácido acético. b) gráficos de barras computando somente as variações nas atenuações dos sinais.	79
Figura 5.24: a) Gráfico do coeficiente de reflexão dos sensores acoplados nas antenas em diferentes concentrações de hidróxido de amônia. b) gráficos de barras computando somente as variações nas atenuações dos sinais.	80

Figura 5.25: Gráfico do coeficiente de reflexão dos sensores acoplados nas 80 antenas em diferentes concentrações de etanol. b) gráficos de barras computando somente as variações nas atenuações dos sinais.

Figura 5.26: Gráfico com visão geral de todos os VOC's na concentração de 81 100ppm.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Coeficientes empíricos adimensionais.	27
Tabela 2.2: Especificações gerais da tag da Texas, retiradas da referência. Fonte: Texas Instruments.	28
Tabela 3.1: Geometria de uma antena quadrada plana escolhida para ser utilizada nas tags desenvolvidas.	49
Tabela 3.2: Frequência de ressonância para diferentes valores de capacitância.	49
Tabela 4.1: frequência de ressonância para diferentes valores de capacitância e indutância real.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	Três dimensões
Al	Alumínio
Ant	Antena
ATO	Óxido de estanho dopado com antimônio
AZO	Óxido de zinco dopado com alumínio
C	Capacitância
CNT	Nanotubo de carbono
Det	Detector
DMF	Dimetilformamida
Fe	Elemento Ferro
gap	Espaço entre as bandas
H₂O	Água
HCl	Ácido clorídrico
HF	Alta frequência
IR	Infravermelho
IZO	Óxido de zinco e índio
L	Indutância
LF	baixa frequência
MoS₂	Dissulfeto de molibdênio
MWCNT	nanotubos de carbono de paredes múltiplas
Na₂CO₃	Carbonato de sódio
NFC	Comunicação de campo proximo
O2-p-CARD	Tag de RFID com sensor
P4VP	poli(4-vinilpiridina)
Pani	Polianilina
PEDOT	poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PET	Polietileno tereftalato
PSS	poli(estireno sulfonato)
pTSA	Ácido p-toluenossulfônico
PVP	Polivinilpirrolidona
RF	Radiofrequência
RFID	Identificação por radiofrequência

SO₃H	Ácido sulfonato
SWCNT	Nanotubos de carbono de parede simples
TMD	Dicalcogeneto de metal de transição
UHF	Ultra alta frequência
UV	Radiação ultravioleta
UV-vis	Radiação ultravioleta e visível
VOC	Compostos químicos orgânicos voláteis
WLAN	Rede de área local sem fio
ZnO	Óxido de zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

cm	Centimetro
dB	Decibéis
F	Farad
g	Gramas
GHz	GigaHertz
H	Henry
h	Horas
Hz	Hertz
KHz	MiloHertz
KΩ	kilo Ohms
L	Litros
m	Metro
m	mili
mg	miligramas
mg/mL	mili gramas por mili litros
MHz	MegaHertz
min	Minuto
mL	mililitros
mm	milímetros
MΩ	mega Ohms
n	nano
°	Graus
p	pico
pF	pico Farad
V	Volts
W	Watts
W/L	Relação entre altura e largura
W/m²	Watts por área
Γ	Gama
μ	micro
μ0	permeabilidade magnética do vácuo
μH	microHenry

Ω

Ohms

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Etiquetas identificadoras por radiofrequência	19
1.2 Aplicações emergentes de tags RFID como sensores	22
2 MATERIAIS E MÉTODOS	24
2.1 Etiquetas de identificação por radiofrequência (RFID)	24
<i>2.1.1 Cálculos geométricos das antenas de tags RFID</i>	25
<i>2.1.2 A Tag RFID HF da Texas Instruments</i>	27
<i>2.1.3 Protocolo de comunicação do chip</i>	29
2.2 Sistemas e equipamentos para medição das tags.	29
<i>2.2.1 Projeto e desenvolvimento da ponte de reflexão de RF</i>	30
<i>2.2.2 Sistema de geração/detecção de RF</i>	31
<i>2.2.3 Software de controle e aquisição de dados</i>	32
<i>2.2.4 Desenvolvimento da antena da ponte de reflexão</i>	34
2.3 Materiais ativos dos sensores de filmes finos	35
<i>2.3.1 Óxidos metálicos semicondutores</i>	35
<i>2.3.2 Filmes finos de polianilina (Pani)</i>	36
<i>2.3.3 Filmes finos de Nanotubos de carbono (CNTs)</i>	39
<i>2.3.4 Filmes finos de PEDOT:PSS.</i>	40
<i>2.2.5 Filmes finos de dissulfeto de molibdênio (MoS₂)</i>	42
3 DESENVOLVIMENTO E MANUFATURA DE ANTENAS, ELETRODOS E SENSORES POR RFID	43
3.1 Eletrodos confeccionados em placas impressas de circuito	43
3.2 Eletrodos depositados sobre substratos flexíveis.	45
3.3 Desenvolvimento e manufatura de matrizes de de quatro antenas de RF	48
<i>3.3.1 Projeto das antenas da matriz de quatro sensores</i>	48
<i>3.3.2 Fabricação das matrizes de quatro antenas</i>	49
<i>3.3.3 Acoplamento dos eletrodos funcionalizados nas matrizes de antenas RFID</i>	54
4 RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS TAGS UTILIZADAS	56
4.1 Caracterização das tags comerciais de RFID HF	56
4.2 Caracterização de matrizes com quatro antenas de RF	61
5 APLICAÇÕES DAS TAGS DESENVOLVIDAS EM SENSORES	65
5.1 Tags RFID como sensores de radiação UVA.	65

5.2 Tags RFID como sensores de concentração de ácido em meio aquoso	74
5.3 Tags RFID como sensores químicos de detecção dos VOCs	76
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	82
REFERÊNCIAS	84

1 Introdução

1.1 Etiquetas identificadoras por radiofrequência

A comunicação sem fio é uma tecnologia que tem apresentado grande crescimento nos últimos anos, principalmente com a disseminação da internet e de outras tecnologias digitais, do aumento na utilização diária de smartphones e tablets e da maior conectividade entre pessoas e instrumentos/dispositivos eletrônicos. A comunicação sem fio pode abranger desde curtas distâncias (1 cm - 1 m), distâncias intermediárias (1 m – 100 m) até longas distâncias (> 100 m), podendo ser analógica ou digital e possuir uma grande variação da densidade e velocidade de transmissão de informações. As faixas de frequência mais utilizadas em comunicações sem fio são geralmente as de radiofrequência (RF) e de micro-ondas para aplicações de longos alcances, enquanto a região do infravermelho (IR) que é utilizada em aplicações de curto alcance e que permitam acoplamento óptico entre o emissor e o receptor.

Equipamentos com a capacidade de lerem etiquetas RFID (analizadores de redes, osciloscópios digitais, analisadores de impedância, etc.) são comumente conhecidos por transceptores e, quando se comunicam por radiofrequência, emitem, através de sua antena transmissora, uma solicitação de comunicação, que é recebida por uma antena embutida na tag. Este sinal é decodificado pelo chip que compõe a tag, de tal forma que é estabelecido um protocolo de comunicação digital. Evento semelhante ocorre na comunicação de telefones celulares (smartphones) equipados com comunicação por campo próximo (NFC), muito utilizados atualmente em pagamentos eletrônicos por aproximação. Após o estabelecimento da conexão, informações armazenadas no chip são retransmitidas pela antena da tag para o equipamento de leitura. Etiquetas RFID são geralmente classificadas de acordo com o seu tipo de fonte de alimentação. Em tags ativas, uma bateria, ou outra fonte de energia conectada ao microchip são utilizadas para emitir periodicamente sinais digitais pulsados contendo os dados armazenados no chip, que são enviados para o transceptor. Etiquetas semipassivas, por outro lado, possuem uma pequena bateria interna, mas o microchip só é ativado a partir da recepção de uma solicitação de comunicação enviada pelo transceptor, o que faz com que energia

seja economizada e que o dispositivo seja menor, mais barato e de mais longa duração que uma tag ativa. Finalmente, tags passivas não necessitam de uma bateria, utilizando a energia da radiofrequência enviada pelo transceptor para ativar o chip, representando, desta forma, uma alternativa simplificada, de menor custo e dimensões reduzidas para a comunicação RFID. No entanto, apesar de dispensarem baterias e serem mais compactas, as tags passivas necessitam de uma exposição muito maior à RF (para fornecer energia suficiente) emitida pelo transceptor e podem apresentar maior interferência com outras tags e não são apropriadas para comunicações a distâncias superiores a poucos centímetros. Por estas características, elas são as preferidas para a realização de operações financeiras como o pagamento por aproximação, sendo uma forma segura de comunicação.

A maioria das aplicações RFID são distribuídas em três bandas de RF principais: baixa frequência (LF: 30 kHz – 300 KHz), alta frequência (HF: 3 MHz – 30 MHz) e ultra alta frequência (UHF: 300 MHz – 3 GHz). O último inclui também parte da faixa de micro-ondas do espectro de RF. As tags LF RFID passivas geralmente funcionam na faixa de 120 – 130 kHz e são adequadas para operar em condições difíceis, geralmente na proximidade de metais, líquidos e sujeira, sendo frequentemente usadas na identificação de animais, gerenciamento de lavanderia e sistemas anti-roubo de carros. Eles têm um alcance de distância muito curto (10 – 20 cm) e têm a limitação de permitir a transmissão de dados a taxas muito baixas. As tags RFID HF operam em uma faixa de frequência muito estreita (centrada em 13,56 MHz), em uma faixa de rádio reservada internacionalmente para aplicações industriais, científicas e médicas (ISM), que não incluem telecomunicações. Eles são principalmente passivos, têm baixo custo para produção em massa, apresentam um curto alcance de leitura (0,1 – 1 m) e são amplamente aplicados em controle de acesso a áreas, cartões de pagamento sem contato, crachás de identificação e sistemas de rastreamento de ativos. Em aplicações onde alcances maiores (1 – 12 m) são desejáveis, como rastreamento de itens de loja e gerenciamento da cadeia de suprimentos, recomenda-se a utilização de etiquetas UHF RFID. Estas etiquetas são regulamentadas para operação nas bandas ISM 865 – 868 MHz (padrão europeu) e 902 – 928 MHz (padrão EUA e Canadá), apresentando baixo custo de produção (tags passivos) e permitindo altas taxas de transferência de dados.

Apesar destas vantagens, tags UHF têm a desvantagem de sofrer interferência nas proximidades de metais ou líquidos. Além disso, os transceptores UHF são comumente mais caros do que os leitores de tags LF e HF e podem interferir em equipamentos eletrônicos muito sensíveis, razão pela qual devem ser evitados em aplicações médicas. As aplicações de identificação de frota e pedágio eletrônico geralmente usam etiquetas RFID ativas ou semipassivas operando na banda de 2,45 GHz (microondas). Apesar do alcance de leitura consideravelmente maior (até 100 m), elas têm a desvantagem de serem muito mais caras de fabricar e de precisar de baterias/fontes de alimentação “*on-board*”, assim como apresentarem o risco de interferência com outros padrões de comunicação, como 802.11 WLAN ou Bluetooth.

Embora a tecnologia de RF tenha sido aplicada recentemente em sensores sem fio, as abordagens atuais têm várias limitações, sendo, a falta de especificação do produto que está em análise, equipamentos não-portáteis e dedicados, e mão de obra especializada para operar esses equipamentos.

Em particular, a comunicação por campo próximo, (*Near Field Communication* - NFC), desenvolvida inicialmente pela Sony e pela Philips, consiste em uma interface e um protocolo baseado no RFID na região de alta frequência. É uma nova tecnologia que permite uma comunicação sem fio entre dispositivos próximos uns dos outros com menos de 4 centímetros para compartilhar informações a uma taxa máxima de dados de 424 kbps.

A principal característica técnica do NFC é que ele complementa muitas tecnologias sem fio, de forma que utiliza os principais parâmetros e elementos dos padrões existentes, podendo se comunicar com dispositivos ativos ou passivos utilizando-se do mesmo protocolo de comunicação RFID. Por exemplo, um smartphone pode se comunicar com outros smartphones via tecnologia NFC, para efetuar pagamentos bancários ou transferências de dados (dispositivo ativo), e a mesma tecnologia pode ler ou escrever em tags de RFID HF (dispositivo passivo). Além disso, muitas aplicações têm sido desenvolvidas por esta nova tecnologia, como chaves eletrônicas, identificação, recebimento e compartilhamento de informações ou aplicá-las como serviço de configuração. Esta tecnologia tem um grande potencial de crescimento para comunicações de curto alcance.

1.2 Aplicações emergentes de tags RFID como sensores

Além das aplicações comerciais presentes em nosso cotidiado, existem novas aplicações e estudos envolvendo a tecnologia de RFID para sensores em diversas áreas de atuação. Etiquetas RFID comerciais podem ser modificadas pelo acoplamento com sensores químicos baseados em materiais funcionalizados para detecção/identificação de compostos químicos. Nesta aplicação, diferentemente do uso comum de etiquetas comerciais, a informação mais importante não são os dados digitais armazenados no microchip da etiqueta, mas o sinal analógico de reflexão da RF, que requer um analisador de rede ou outro equipamento de bancada de laboratório para ser detectado/medido. Os leitores/transceptores de etiquetas RFID na faixa de HF são, hoje em dia, relativamente baratos e a maioria dos telefones móveis atualmente disponíveis possui a funcionalidade NFC. Portanto, o desenvolvimento de tags RFID para detecção de compostos químicos que podem ser lidos usando um dispositivo amplamente disponível como um telefone celular representa um grande avanço, permitindo a extensão para outras aplicações fora das instalações laboratoriais. O primeiro relato sobre tal uso foi feito por Azzarelli et al [24], onde etiquetas RFID HF comerciais foram modificadas para dar origem a dispositivos ressonantes programáveis acionados quimicamente (p-CARDS), apresentando uma resposta binária (on/off) na presença de diferentes compostos em fase gasosa (amônia, ciclohexanona, peróxido de hidrogênio e água), a diferentes concentrações. A resposta binária do p-CARD para cada analito foi programada controlando a resistência em série introduzida no circuito tag devido ao tipo (ou quantidade) de material adicionado ao circuito. O uso de uma matriz composta por quatro p-CARDS diferentes resultou em uma resposta lógica de quatro bits capaz de discriminar diferentes analitos em fase gasosa.

Um outro trabalho interessante relata o desenvolvimento de sensores de oxigênio sem fio a partir de nanotubos de carbono envoltos por materiais poliméricos [2]. Neste trabalho o oxigênio molecular é apontado como a principal causa da deterioração de alimentos e de medicamentos, o que é tratado comercialmente por embalagens de atmosfera modificada. Para tanto, foi

desenvolvido um sensor de oxigênio sem fio, *O2-p-CARD* (tag com o sensor), a partir de solução processada de Fe(II)-poli(4-vinilpiridina) com nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) em tags de RFID HF comerciais. É demonstrado que um *O2-p-CARD* pode detectar a entrada de ar em um pacote de vegetais cheios de nitrogênio em condições ambientais via um smartphone comercial.

Etiquetas RFID podem ser acopladas a sensores eletroquímicos de compostos químicos orgânicos voláteis (VOCs) [13] a partir de compósitos de grafite (<500 nm) com polímeros. Mudanças de resistência elétrica desse compósito integrado ao circuito eletrônico da tag de RFID HF resultam em uma mudança na frequência e na amplitude do sinal de saída da tag RFID HF. Para identificar os VOCs, foram construídas matrizes de etiquetas RFID com tais elementos de detecção, com cada tag contendo grafite como elemento condutor e um polímero específico como elemento sensor. Este conjunto de sensores foi capaz de identificar e quantificar diversos vapores de interesse, como, água, amônia, etanol e tolueno.

No presente trabalho, desenvolvemos e caracterizamos sensores físico-químicos acoplados a etiquetas passivas de identificação por radiofrequência. No capítulo 2 – Materiais e Métodos, são descritos os conceitos básicos de tags passivas de radiofrequência, e os detalhes do acoplamento com tags comerciais. Serão também descritas as propriedades dos materiais dos filmes finos utilizados como camada ativa dos sensores acoplados às tags. No capítulo 3 – Desenvolvimento dos sensores e dos sistemas de medida, é relatado todo o desenvolvimento das antenas e dos sensores, assim como dos sistemas de medidas desenvolvidos para estas finalidades. São apresentados também resultados das caracterizações preliminares dos dispositivos sem o acoplamento das camadas ativas dos sensores. No capítulo 4 – Resultados e discussões, são mostrados os resultados de sensores físico-químicos propriamente ditos. O capítulo 5 apresenta as conclusões e as perspectivas futuras a partir dos resultados obtidos.

2 Materiais e Métodos

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

2.1 Etiquetas de identificação por radiofrequência (RFID)

Conforme dito anteriormente, existem, basicamente, dois tipos principais de tag RFID: ativas (ou semipassivas) e passivas. Tags ativas são compostas por um circuito eletrônico com alimentação por uma bateria para emitir o sinal, enquanto as passivas dispensam o uso de baterias, utilizando a energia fornecida pela radiação eletromagnética emitida pelo leitor para estabelecer a comunicação com o chip. Na figura abaixo, é apresentada uma foto de uma tag RFID de alta frequência passiva.



Figura 2.1: Foto de uma tag de RFID passiva de alta frequência. **Fonte:** <https://rfidbrasil.com/>.

As tags passivas de RFID podem ser classificadas também de acordo com sua banda de frequência de operação, conforme mostrado na figura 2.2.

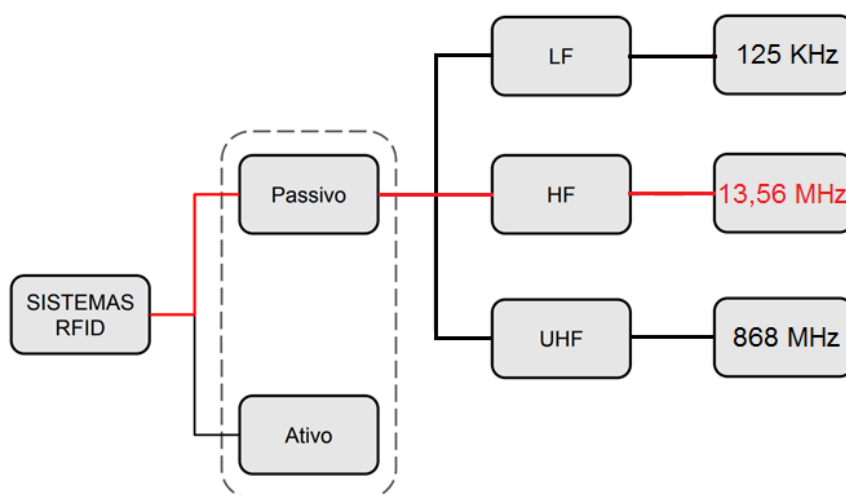


Figura 2.2: Nomenclatura e frequência de operação de tag de RFID. Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesse trabalho, escolhemos nos concentrar somente em tags de RFID na região de alta frequência (HF), com a banda centrada em 13,56 MHz.

2.1.1 Cálculos geométricos das antenas de tags RFID

Nessa seção iremos abordar os cálculos teóricos das geometrias das tags passivas de forma a otimizar a transferência de energia entre a antena de leitura e a tag de RFID. O circuito de uma tag é composto basicamente por três componentes, sendo, um indutor (antena), um capacitor responsável por estabelecer a frequência de ressonância da tag, e o chip, representado por um circuito RC, como mostrado na figura 2.3. A antena não precisa necessariamente de um chip para entrar em ressonância, porém, sem o chip, ela não funciona em sistemas com tecnologia NFC, pois necessita dele para o estabelecimento do protocolo de comunicação, o armazenamento de dados e a identificação da tag. Nesse trabalho não iremos nos preocupar com os detalhes referentes ao chip, nos concentrando na análise e caracterização dos sensores através da atenuação da RF refletida para a determinação dos analitos aos quais os filmes ativos foram expostos.

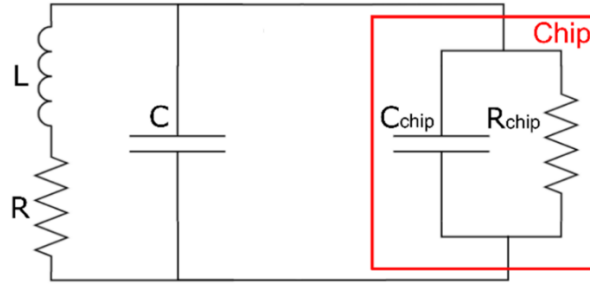


Figura 2.3: Imagem do circuito equivalente da tag de RFID HF. Fonte: Elaborado pelo autor.

Conhecendo o valor de capacitância (C) e a indutância (L), podemos determinar a frequência de ressonância (Hz), a partir da equação 2.1.

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

Conhecendo o valor de indutância, basta projetar a antena. Nesse trabalho iremos trabalhar com antenas quadradas planas, como mostra a figura 2.4.

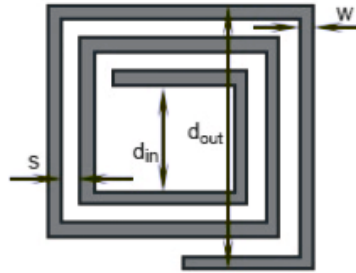


Figura 2.4: Imagem de uma bobina quadrada plana. Fonte: Elaborado pelo autor.

O cálculo de indutância de bobinas espirais quadradas, hexagonais e octogonais de camada única é calculada usando a equação 2.2 [1].

$$L = K_1 \mu_0 \frac{n^2 d_{avg}}{1 + K_2 \rho} \quad (2.2)$$

Onde, L é a indutância, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, K_1 e K_2 são coeficientes empíricos adimensionais que dependem da forma da bobina, n é o número de voltas, d_{avg} é o diâmetro médio das espiras e ρ é a razão de preenchimento da bobina, dado por:

$$\rho = \frac{d_{out} - d_{in}}{d_{out} + d_{in}} \quad (2.3)$$

Tabela 2.1: Coeficientes empíricos adimensionais.

Layout da bobina	K_1	K_2
Quadrado	2,34	2,75
Hexagonal	2,33	3,82
Octogonal	2,25	3,55

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesse trabalho, optamos em trabalhar com uma única geometria de antena e variar o capacitor para atingir diferentes valores de frequência de ressonância, como descrito na equação 2.1. Dessa forma optamos em utilizar a geometria descrita na tabela 2.1. Os valores de geométrica, indutância e capacitância, serão descritos no capítulo de métodos experimentais.

2.1.2 A Tag RFID HF da Texas Instruments

A tag de RFID HF escolhida para esse trabalho foi da Texas Instruments, modelo RI-I11-112B, mostrada na Figura 2.5 e com as características dadas pela Tabela 2.2.

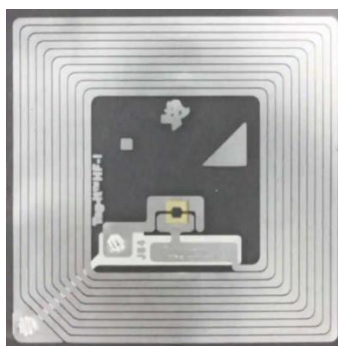


Figura 2.5: Foto da Tag da Texas Instruments, modelo RI-I11-112B. Fonte: Texas Instruments.

Tabela 2.2: Especificações gerais da tag da Texas, retiradas da referência. Fonte: Texas Instruments.

Frequencia de operação recomendada	13.56 MHz
Memória (programável pelo usuário)	2k bits organizados em blocos de 64 bits x 32 bits
Ciclos de programação típicos (a 25 ° C)	100,000
Tempo de retenção de dados (a 55 ° C)	>10 anos
Identificação simultânea de tags	Até 50 tags por segundo (dependente do leitor / antena)

Largura da folha	48 mm $\pm$ 0.5 mm
Área do chip	0,34 mm $\pm$ 0,02 mm
Área da antena (Al ambos os lados)	0,085 mm $\pm$ 0,01 mm
Área da antena (Al um lado)	0,075 mm $\pm$ 0,008 mm
Material do Substrato	PET (Polietileno tereftalato)
Material da Antena	Alumínio
Smallest bending radius allowed	18 mm (~0.71 in)
Tape tension (F), linear	Maximum 10 N
Temperatura de operação	-25°C á 70°C
Temperatura de armazenamento (embutimento único)	-40 °C á 85 °C (pode ocorrer empenamento com o aumento da temperatura)
Temperatura de armazenamento (na bobina)	-40°C á 40°C

Abaixo é apresentado o desenho técnico da antena com suas respectivas dimensões em milímetros.

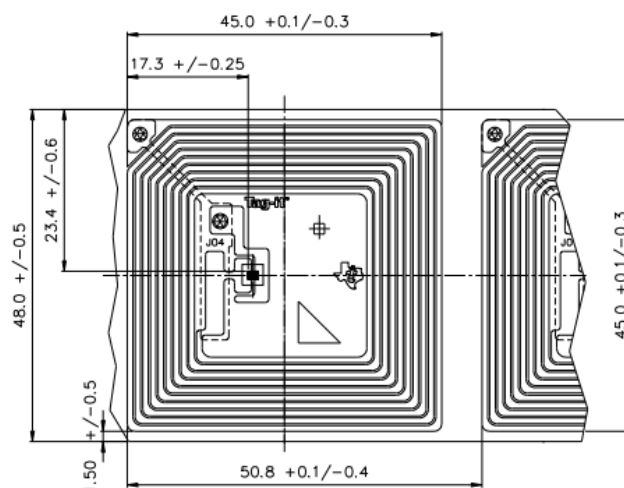


Figura 2.6: desenho técnico em milímetros da tag (datasheet Tag-it™ HF-I Plus Transponder Inlays da Texas Instruments). Fonte: Texas Instruments.

O circuito equivalente da tag consiste em um circuito de ressonância montado em uma folha PET com um microchip montado em “*flip-chip*”. A antena de alumínio é usada como indutor e 2 camadas de alumínio na parte superior e inferior da folha funcionar como capacitor.

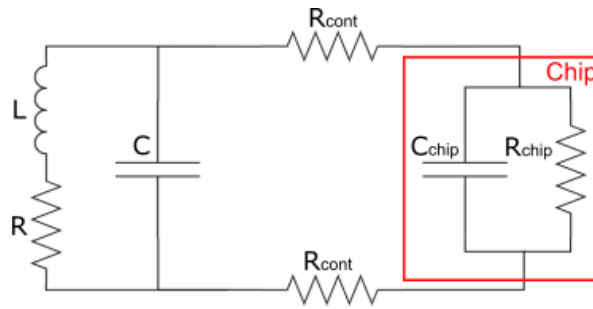


Figura 2.7: Circuito equivalente da tag RFID HF. Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 2.7 apresenta o circuito equivalente da tag RFID HF, onde, R_{chip} é a resistência do chip, C_{chip} é a capacitância do chip, R_{count} é resistência de contato entre o chip e a antena, C é a capacitância do capacitor que entra em ressonância com o indutor/antena L e R_L é a resistência do indutor.

Nas especificações do fabricante, o circuito integrado (CI) tem uma capacitância nominal de 23,5 pF. Assim, para que o CI opere de forma correta, a impedância do circuito não deve exceder a faixa de 15,5 k Ω para atender às capacidades do CI. Caso a impedância exceda o valor de 15,5 k Ω , o desempenho é reduzido da faixa de leitura.

2.1.3 Protocolo de comunicação do chip

A família das tags da Texas Instruments é baseada no protocolo de comunicação ISO/IEC 15693-2,-3 padrão para cartões de circuito integrado sem contato (cartões de proximidade) e padrão ISO/IEC 18000-3 para fins de gestão e controle.

2.2 Sistemas e equipamentos para medição das tags.

Nesta seção, descreveremos os sistemas e equipamentos desenvolvidos para a medição das tags, desde a ponte de reflexão, o sistema de geração e recepção dos sinais de RF, o software de controle, aquisição e calibração das medidas e as antenas de reflexão da RF.

2.2.1 Projeto e desenvolvimento da ponte de reflexão de RF

Analisar o coeficiente de reflexão da Tag RFID HF da Texas Instruments é o primeiro passo para garantir que a antena entre em ressonância na frequência especificada pelo fabricante, em 13,56 MHz. Inicialmente, seria necessário o uso de duas antenas em paralelo para fazer essa análise, sendo, a primeira antena conectada a um gerador de rádio frequência e a segunda antena conectada em um osciloscópio para capturar a tensão eficaz induzida, porém esse sistema seria muito sensível a ruídos de ambiente e o posicionamento das duas antenas deveria ser sempre o mesmo. Dessa maneira o primeiro desafio foi desenvolver uma eletrônica para analisar a frequência de ressonância com o uso de uma única antena, esse mesmo circuito também permite executar comunicação de escrita e leitura da tag. Esta ponte de reflexão foi construída para esta finalidade. Na figura abaixo 2.8 é ilustrado o circuito da ponte de reflexão.

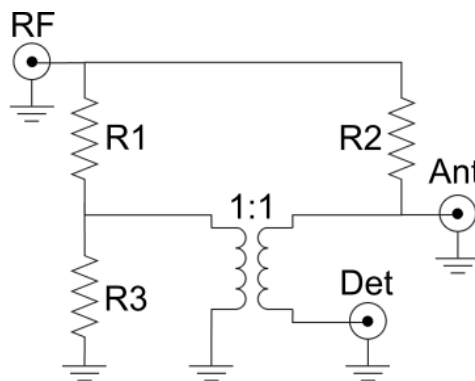


Figura 2.8: Circuito da ponte de reflexão para alta frequência. Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 2.8 mostra uma ponte de reflexão de RF em um circuito sem elementos ajustáveis. Inicialmente é conectado um gerador de alta frequência na porta RF que faz uma varredura na frequência desejada. O sinal vindo da porta Det indica a combinação de impedância em T1. O uso da ponte começa com a calibração, que coloca um circuito aberto na porta Ant, em nosso caso, a antena. O nível do detector é cuidadosamente anotado em Volts (V_0). Em seguida, a tag é aproximada a antena e o novo nível no detector é registrado, novamente em Volts (V_f). A diferença entre as duas tensões elétricas é chamada de perda de retorno. A relação V_f/V_0 registra o coeficiente de reflexão de tensão,

frequentemente representado por (Γ) . A perda de retorno está relacionada na equação 3.1 abaixo.

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

onde RL é o coeficiente de reflexão em decibéis (dB). Esta atenuação corresponde a frequência de ressonância onde a tag entra em operação. Esta ponte usou resistores ($R1$, $R2$ e $R3$) de 51 Ohm de $\frac{1}{4}$ W, e um transformador ($T1$) que consiste em duas espirais bifilares de 1 mm de diâmetro, em uma ferrite circular (modelo FB73-2401). O Transformador tem um ganho de 1:1, fornecendo uma indutância de 1000 μH para cada enrolamento. Todo o circuito foi montado em uma caixa metálica com conectores BNC para evitar qualquer tipo de ruído ou interferência de outros sinais externos, como mostra a figura 2.9.

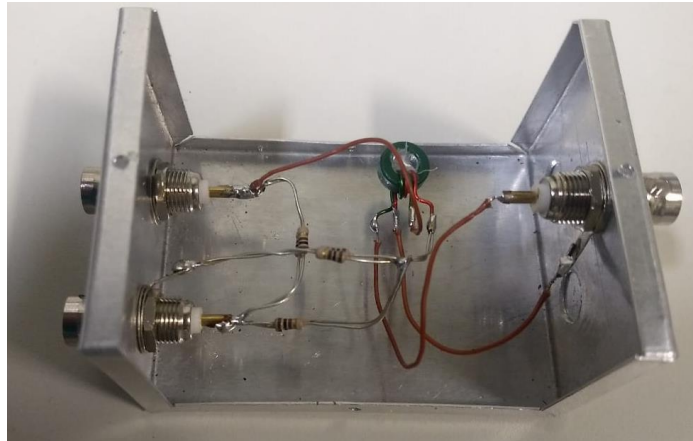


Figura 2.9: foto da ponte de perda de retorno. Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2.2 Sistema de geração/detecção de RF

Como descrito na seção 2.2.1 a frequência de ressonância da tag é de 13,56MHz. Dessa forma, é necessário um gerador que possa fazer uma varredura de frequência em torno desse valor. Para tal função, utilizamos o gerador interno de um amplificador síncrono (lock-in) de alta frequência, modelo SR 844, da Stanford (figura 2.10). Além de fornecer a RF de excitação, este equipamento também foi utilizado na detecção dos sinais, que possui uma ampla faixa dinâmica, de até 120 dB. O amplificador lock-in permite a detecção de sinais extremamente baixos (até a faixa de nV), utilizando o princípio de filtragem de sinais por faixa de frequência. Amplificadores lock-in analógicos, que eram

utilizados antigamente, utilizavam o princípio de ressonância ao dividir o sinal de entrada em duas componentes defasadas de 90° , comparadas com o sinal de entrada. Os amplificadores lock-in mais modernos são realizam esta tarefa digitalmente, aplicando uma transformada de Fourier às duas componentes do sinal, obtendo as informações de amplitude e fase do sinal. Esta técnica permite que sejam detectados sinais com amplitude várias ordens de grandeza menores que quaisquer outras fontes de ruído aleatório, coisa que não é possível fazer utilizando técnicas dc de aquisição de sinais.



Figura 2.10: foto frontal do equipamento Lock-in SR844. Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2.3 Software de controle e aquisição de dados

Todas as medidas foram feitas com o software “Program For Attenuation Meansuring Tags RFID HF for Lock-In SR844”, desenvolvido especificamente para este trabalho, cuja tela de inicial é apresentada na figura 2.11. Esse software foi desenvolvido em Python 3, esse software e permite a realização de medidas de atenuação de tags de RFID HF com o uso de um Lock-In SR844 e da ponte de reflexão cujo desenvolvimento foi descrito previamente. Tanto o software quanto os dados de calibração da ponte foram disponibilizados gratuitamente na plataforma Zenodo [17].

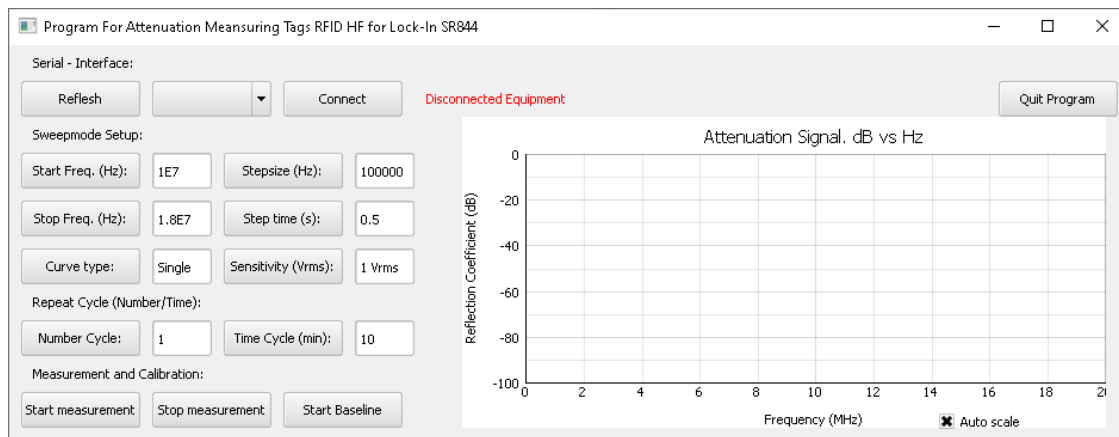


Figura 2.11: imagem do software de medida e caracterização das tags de RFID HF. Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma imagem ilustrativa da montagem do aparato de medida das tags é apresentada na figura 2.12.

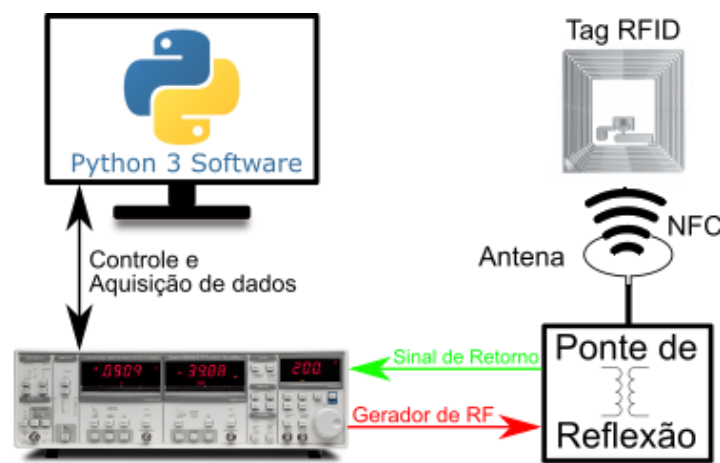


Figura 2.12: Imagem ilustrativa do aparato de medida das tags de RFID HF. Fonte: Elaborado pelo autor.

Com a montagem do aparato de medida finalizado e o software comunicando com o Lock-In via GPIB, é necessário extrair a linha de calibração do sistema, como descrito acima. A linha de calibração é feita sem a tag, o software executa uma varredura em alta frequência, salvando a tensão eficaz para cada ponto. Após a extração da linha de calibração, a tag é posicionada sobre a antena e o software executa outra varredura com os mesmos valores de alta frequência, salvando os novos valores de tensão eficaz para cada ponto, em seguida, é calculado o coeficiente de reflexão (em dB) e feito um gráfico em tempo real. Esses dados também são salvos em um arquivo ASCII para que

possa ser lido e analisado posteriormente. Na figura 2.13, mostra uma tag posicionada sobre a antena de leitura.

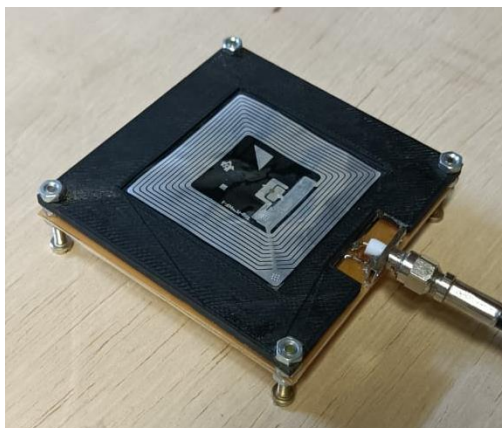


Figura 2.13: Foto da tag sobre a antena de medida de atenuação. Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2.4 Desenvolvimento da antena da ponte de reflexão

Após o desenvolvimento de todo o aparato de medida, foi necessário testá-los e determinar uma antena para caracterizar as tags da Texas Instruments. Dessa forma, foram feitas duas antenas, a primeira com uma espiral e a segunda com 3 espirais, ambas fabricadas em placa de fenoline.

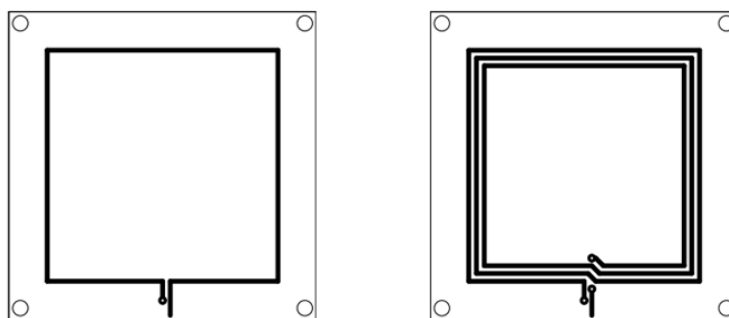


Figura 2.14: a) Foto da antena de uma espiral; b) Foto da antena de três espirais. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na antena de uma espiral (Figura 2.14.a), as dimensões externas são 48mm x 48mm e a largura da trilha é 1 mm, enquanto na antena de três espirais (Figura 3.7.b) as dimensões externas são 48mm x 48m, a largura da trilhe é 1 mm e o espaçamento entre as espirais são 0,5 mm. Na Figura 2.15, é apresentado gráfico do coeficiente de reflexão da tag em função da frequência, com as duas antenas de medida.

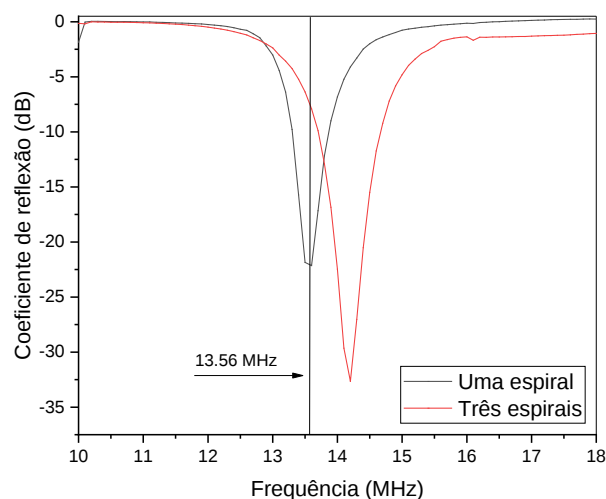


Figura 2.15: Gráfico do coeficiente de reflexão x frequência para diferentes números de espirais.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observe no gráfico que para a antena de uma espiral a atenuação da tag se manteve próximo de 13,56 MHz, enquanto para a antena de três espirais houve um deslocamento em torno de 14,5MHz, esse deslocamento ocorre devido a reatância indutância gerada na antena de 3 espirais, fazendo com que haja um deslocamento na impedância do sistema, para corrigir esse problema seria necessário banco de capacitores. Em alguns livros técnicos sobre desenvolvimento de RFID, o ideal é que essa antena seja de 1 ou 2 espirais, para que esse deslocamento não ocorra, devido isso, foi decidido usar a antena de 1 espiral para os próximos experimentos.

2.3 Materiais ativos dos sensores de filmes finos

Conforme dito previamente, foram sensores à base de filmes finos de materiais ativos foram acoplados às tags RFID com o intuito de responder a estímulos físicos ou de detectar substâncias químicas. Nas próximas seções, descreveremos brevemente as características dos materiais utilizados como camada ativa dos sensores, além de detalhes de sua manipulação e deposição.

2.3.1 Óxidos metálicos semicondutores

A observação que um filme fino podia ser transparente e ao mesmo tempo condutor elétrico foi feita por Bädaker em 1907, quando conseguiu preparar filmes de CdOx (óxido de Cádmio) através da oxidação térmica de filmes de Cd

obtidos por pulverização catódica (*sputtering*). Contudo, este assunto permaneceu no domínio acadêmico até cerca de 1940 (coincidindo com a 2ª Guerra Mundial) altura em que a indústria aeronáutica começou a necessitar de tais filmes para desembaçar para-brisas dos aviões. Com o interesse crescente na interação da luz com a eletricidade, começaram a desenvolver-se novos materiais e técnicas para a produção de filmes finos transparentes e condutores. Nos dias de hoje, existem vários materiais com essas propriedades, como o óxido de estanho e índio (ITO), o óxido de zinco (ZnO), o óxido de zinco dopado com alumínio (AZO), o óxido de zinco e índio (IZO), entre muitos outros. Aliás, nos dias que correm as aplicações dos óxidos transparentes são inúmeras [27-29]. Exemplos de aplicações onde são empregados filmes finos de óxidos metálicos são tão diversas: transistores de filme fino, sensores fotocondutivos, sensores de gás, espelhos seletivos, guias de onda, camadas antiestáticas, capacitores, resistores, entre outras aplicações [3,4].

Em particular, utilizamos no presente trabalho, filmes finos semicondutores de quatro tipos de óxidos metálicos (ZnO, IZO, ATO e AZO), todos depositados por *sputtering*, como prova de conceito da detecção de radiação ultravioleta na região do UVA utilizando tags sem fio operando via RFID. Os filmes dos óxidos foram depositados (40 nm) sobre filmes de Kapton utilizando um sistema de deposição por RF *sputtering* (Auto 500 coater HHV). Sobre estes filmes, eletrodos interdigitados de alumínio foram depositados por evaporação térmica (Auto 306 coater) e contatos com tinta prata foram feitos aos terminais da antena da tag RFID, em paralelo aos chips ou aos capacitores de ressonância.

2.3.2 Filmes finos de polianilina (Pani)

A aplicação da polianilina (Pani) no desenvolvimento de biossensores eletroquímicos tem sido frequentemente relatada devido às propriedades únicas do polímero, como sua alta condutividade, estabilidade a longo prazo, além da solubilidade em meio aquoso e procedimentos sintéticos fáceis para obtenção de resultados reprodutíveis [30-31]

A Pani engloba uma família de compostos onde anéis de caráter aromático ou quinona são conectados entre si por átomos de nitrogênio. O fato

do nitrogênio se apresentar com grau de oxidação diferente quando forma ligações químicas com o carbono permite a formação de compostos estruturalmente semelhantes, mas com o comportamento óptico e eletrônico bastante diversificado. A polianilina é um polímero linear conformado de anilina, o qual pode existir em um número de estados de oxidação, os seus anéis podem existir nas formas benzenóides assim como quinóides. A forma base da Pani é mostrada na figura 2.16 e consiste em cadeias unitárias repetidas reduzidas e oxidadas alternantes.

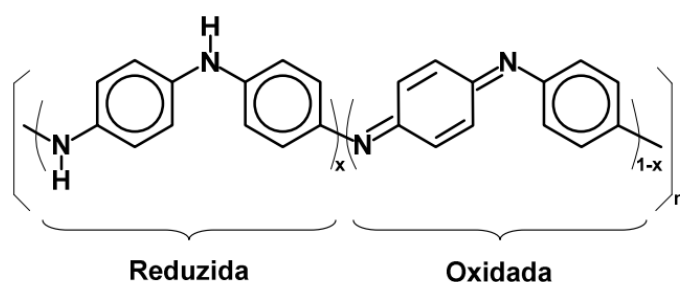


Figura 2.16: Estrutura geral da Polianilina, mostrando as unidades reduzidas e oxidadas. Fonte: Elaborado pelo autor.

A Pani pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica, e podem ser divididos em três estados baseados no estado de oxidação. A figura 2.17 mostra os diferentes esquemas de composição da Pani.

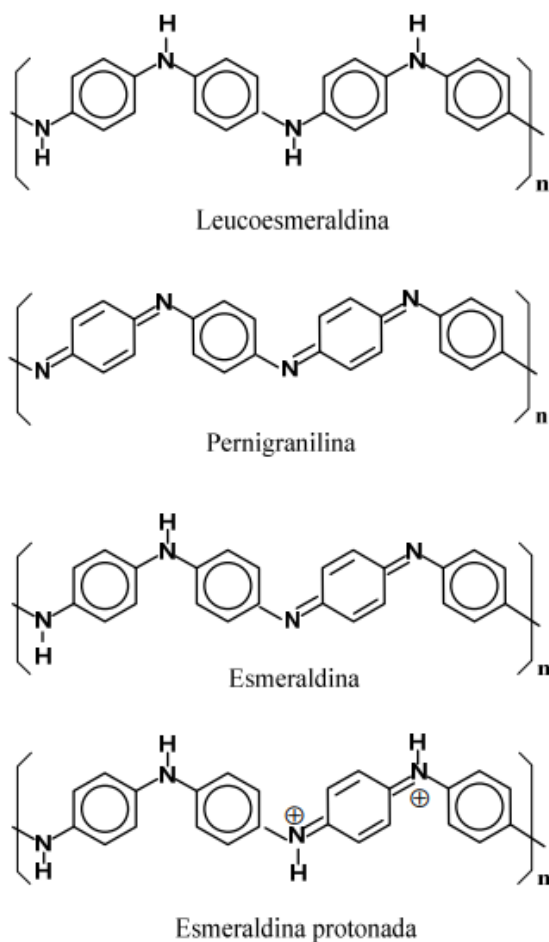


Figura 2.17: Esquema da composição geral da Pani indicando as unidades reduzidas (Leucoesmeraldina) e oxidadas (Pernigranilina, Esmeraldina e Esmeraldina Protonada). Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode ocorrer em diferentes estados de oxidação, dos quais a forma esmeraldina (50 % oxidada) é a mais estável e é a única forma redox que se torna condutiva no estado dopado. Esta forma base esmeraldina (isolante) pode reagir com ácidos fortes.

A Pani não dopada é um isolante com um gap 3,8 eV, com boa estabilidade em presença de ar e umidade. Após a dopagem, a condutividade se incrementa por várias ordens de magnitude, nesse trabalho atingiu até 8 ordens. Este aumento foi observado com a adição de ácido clorídrico (HCl) em diferentes concentrações, formando a oxidação eletroquímica da Pani na forma base esmeraldina (Figura 2.17).

Este sistema de detecção baseado na mudança de concentração de HCl gera a protonação rápida e eficiente de PANi e na rápida inserção de íons de Cl

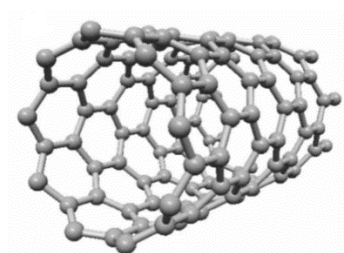
para manter a neutralidade de carga. Isso resulta em um sensor de HCl altamente sensível e seletivo sobre vários ácidos minerais comuns, sais e ânions [1].

Os filmes de Pani utilizados neste trabalho foram depositados por *drop casting* sobre eletrodos metálicos (Al) depositados sobre Kapton a partir de soluções obtidas dissolvendo a Pani e o Ácido p-toluenossulfônico (pTSA) em dimetilformamida (DMF), em uma concentração de 10 mg/mL. Foram utilizados 20 uL de solução sobre cada eletrodo e levado em estufa a vácuo a 60°C por 20 minutos, para secagem do solvente. Esta quantidade de solução foi utilizada para que a resistência do filme tivesse um valor inicial em torno de (10^3 – $10^5 \Omega$), necessária para que a tag funcione da forma desejada.

2.3.3 Filmes finos de Nanotubos de carbono (CNTs)

Um nanotubo de carbono (CNT) é um tubo oco feito de carbono puro, com átomos de carbono em um arranjo hexagonal, compartilhando uma ligação covalente sp^2 com seus três átomos vizinhos. A distância de ligação é de aproximadamente 1,44 Å. Os CNTs têm um diâmetro típico de 1-5 nm, cerca de 100.000 vezes mais fino que um cabelo humano médio e podem ter várias centenas de micrometros de comprimento. Eles formam um sistema fechado e relativamente estável que pode permitir o transporte de elétrons e buracos ao longo do eixo do CNT. Os CNTs podem ter uma única parede (SWCNT) ou múltiplas paredes (MWCNT), figuras 2.18-a e 2.18-b. Para entender as propriedades físicas e eletrônicas dos CNTs, começamos com o grafeno, que é um grafite de camada única. Os CNTs podem ser visualizados como uma folha “enrolada” de grafeno. [5-6].

a)



b)

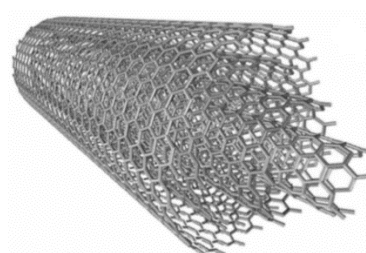


Figura 2.18: a) Nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT); b) Nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNT). Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesse trabalho, foram utilizados MWCNTs para detecção de diferentes analitos desejados. Como os nanotubos de carbono apresentam uma alta condutividade elétrica e não formam, sozinhos, bons filmes, incorporamos os MWCNTs a uma matriz polimérica composta por poli(4-vinilpiridina) - P4VP, com o intuito de diminuir a condutividade e atingir valores de resistência desejáveis para aplicação nas antenas de RFID. O poli(4-vinilpiridina) (P4VP), é um polímero amorfo contendo piridina, figura 2.19, utilizado neste trabalho como matriz polimérica isolante juntamente com os MWCNTs.

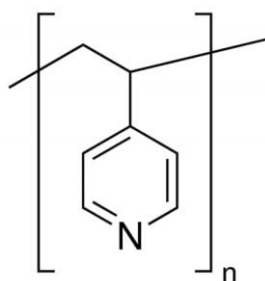


Figura 2.19: a) Estrutura química do P4VP. Fonte: Sigma Aldrich.

Os nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) e o Poli(4-Vinilpiridina) (P4VP) foram suspensos/dissolvidos em dimetilformamida (DMF) nas concentrações de 0.6 mg/mL e 2.5 mg/mL, respectivamente, para a obtenção das soluções utilizadas para a deposição por *drop casting* sobre os eletrodos dos sensores.

2.3.4 Filmes finos de PEDOT:PSS.

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno), PEDOT, é um polímero condutor que possui propriedades interessantes, incluindo boa estabilidade eletroquímica e térmica relativamente boas. No entanto, como ele é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, para melhorar sua processabilidade, é feita uma mistura com poli(estireno sulfonato), PSS, resultando em uma dispersão aquosa de PEDOT:PSS, onde o PEDOT, que se encontra em seu estado oxidado, é estabilizado pelo PSS em seu estado desprotonado. Cada anel fenil do monômero PSS possui um grupo SO₃H ácido sulfonato, como mostra a figura 2.20.



As dispersões aquosas de PEDOT:PSS são encontradas comercialmente e são comumente utilizadas em revestimentos de superfície finos, altamente transparentes e condutores, podendo ser preparados por spin-coating ou drop-casting. Dependendo do teor de sólidos, concentração de dopagem, tamanho de partícula e aditivos, filmes com diferentes graus de condutividade e transparência podem ser obtidos. [7-9].

O PEDOT:PSS utilizado em nosso trabalho é proveniente da solução comercial da sigma-Aldrich (1.3% wt dissolvido em H₂O), sendo que a sua condutividade foi controlada pela adição de polivinilpirrolidona (PVP), que é um polímero particularmente solúvel em água e em solventes orgânicos capaz de formar complexos estáveis com outros polímeros e surfactantes. A estrutura química do PVP pode ser encontrada na figura 2.21

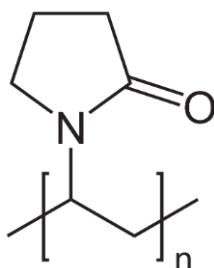


Figura 2.21: a) Estrutura química do PVP. Fonte: Sigma Aldrich.

O PVP utilizado por nós foi dissolvido em DMF na concentração de 2.6 % em massa, sendo, em seguida, misturada à solução aquosa comercial de PEDOT:PSS em uma proporção de 1:1 (volume/volume).

2.2.5 Filmes finos de dissulfeto de molibdênio (MoS₂)

O dissulfeto de molibdênio (MoS₂), é um dicalcogeneto de metal de transição (TMDs), uma classe de materiais que apresentam a fórmula MX₂ e estruturas em camadas que formam X–M–X [10]. Esses materiais formam camadas de empilhamento onde os átomos de calcogênio estão em duas camadas separadas por uma camada de átomos metálicos, em que cada camada apresenta uma espessura de ~6–7 Å, conforme mostrado a figura 2.22 [10].

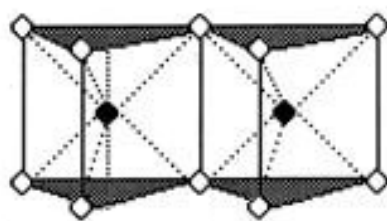


Figura 2.22: a) Estrutura química semicondutora (2H) do MoS₂, onde os pontos brancos são o S e os pontos pretos o Mo. Fonte: [10].

A ligação M-X intracamada é composta por uma ligação covalente enquanto as camadas são unidas por forças fracas de van der Waals [11]. Em geral, o MoS₂ é semelhante a outros TMDs, pois sua estrutura de coordenação cristalina é hexagonal ou romboédrica. Além disso, a propriedade eletrônica do MoS₂ varia de metálico (1T) a semicondutor (2H). Nesse trabalho foi utilizada a estrutura que apresenta propriedades semicondutoras.

Tal como no caso dos filmes de MWCNTs, os filmes de MoS₂ foram obtidos pela dispersão em uma matriz polimérica de P4VP, através da suspensão/dissolução em dimetilformamida (DMF) nas concentrações de 0.6 mg/mL e 2.5 mg/mL, respectivamente. Após a obtenção das soluções os filmes de MoS₂:P4VP foram depositados por *drop casting* sobre os eletrodos dos sensores.

3 Desenvolvimento e manufatura de antenas, eletrodos e sensores por RFID

No presente capítulo, descrevemos o desenvolvimento e a manufatura dos eletrodos acoplados às tags de radiofrequência, tão bem como de antenas que foram projetadas e manufaturadas neste trabalho com o intuito de formar matrizes de sensores com faixas diferenciadas de resposta em frequência.

3.1 Eletrodos confeccionados em placas impressas de circuito

Em boa parte do nosso trabalho, utilizamos eletrodos interdigitados fabricados sobre placas impressas de circuito comerciais, projetadas por nós e produzidas sob encomenda, para a deposição das camadas ativas dos sensores desenvolvidos no trabalho. Estas placas foram produzidas, por fotolitografia, sobre uma placa de fenolite comercial coberta, somente em uma única face, por uma camada de cobre. As trilhas de cobre resultante que definem os eletrodos interdigitados foram então recobertas por uma fina camada de ouro para evitar oxidação e desgaste dos eletrodos e garantir melhor contato com os semicondutores depositados sobre eles. Um desenho esquemático de uma placa deste tipo, formada por uma matriz de quatro pares de eletrodos, é mostrada na figura 3.1.

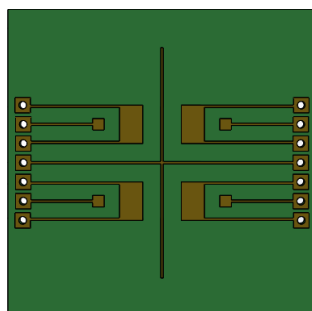


Figura 3.1: Foto da placa de fenolite constituída com quatro pares de eletrodos interdigitados.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os eletrodos interdigitados utilizados possuem um comprimento médio do canal (W) de 40,8 mm, e uma largura média (L) de aproximadamente 0,16 mm, confirmados por várias medidas de microscopia óptica (Figura 3.2), totalizando uma relação W/L de aproximadamente 255.

3.2 Eletrodos depositados sobre substratos flexíveis.

Nessa seção, descreveremos a manufatura de sensores utilizando eletrodos interdigitados depositados sobre substratos flexíveis, no caso, sobre uma fita adesiva polimérica, de kapton[®], que foi posteriormente acoplada às tags comerciais da Texas Instruments, para a obtenção dos sensores RFID. A utilização do kapton permite a obtenção de dispositivos leves, flexíveis e de dimensões bem mais reduzidas quando comparadas com os eletrodos depositados sobre as placas de fenolite apresentadas na seção anterior.

Para a manufatura dos eletrodos, substratos de vidros foram limpos em banho ultrassônico por 15 minutos em detergente alcalino a 60° Celsius, sendo enxaguados, na sequência, em água destilada corrente e secos com ar comprimido limpo e seco. O processo de limpeza, foi ainda repetido utilizando acetona PA no banho ultrassônico, seguido de secagem com ar comprimido.

Após a limpeza dos substratos, a fita de kapton[®] foi colada sobre o vidro e limpa com acetona PA com o auxílio de um algodão. Em seguida, os substratos foram tratados por plasma de oxigênio/ar por 15 minutos. A limpeza ultrassônica não foi utilizada pois os solventes de limpeza reagem com a cola adesiva da fita de kapton.

O próximo passo é a deposição dos eletrodos de alumínio (100 nm) por evaporação térmica, com a evaporadora Edwards Auto 306. A figura 3.3 abaixo mostra uma foto do resultado da deposição dos eletrodos metálicos.

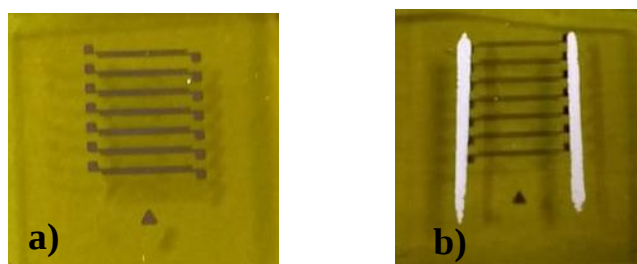


Figura 3.3: a) Foto dos eletrodos interdigitados de alumínio depositados sobre substrato com kapton. b) eletrodos curto-circuitados com tinta prata para diminuir a resistência do conjunto.
Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 3.3 mostra sete pares de eletrodos, no qual cada um possui uma relação W/L de 50. Sabemos que com essa relação W/L em sensores de ZnO,

não é possível atingir a resistência necessária, devido a outros estudos relacionados [3,4]. Dessa forma todos os dispositivos foram curto-circuitados com tinta prata para aumentar a relação W/L, como mostra a figura 3.3-b acima.

Dessa forma a relação W/L aumenta para 350, causando uma correspondente diminuição na resistência do dispositivo final. A deposição do óxido de zinco (ZnO) foi feita por pulverização catódica com espessura de 40nm sobre toda a superfície da kapton, o mesmo processo de deposição na placa de fenolite. Na figura 3.4 abaixo é possível visualizar a amostra pronta para caracterização.

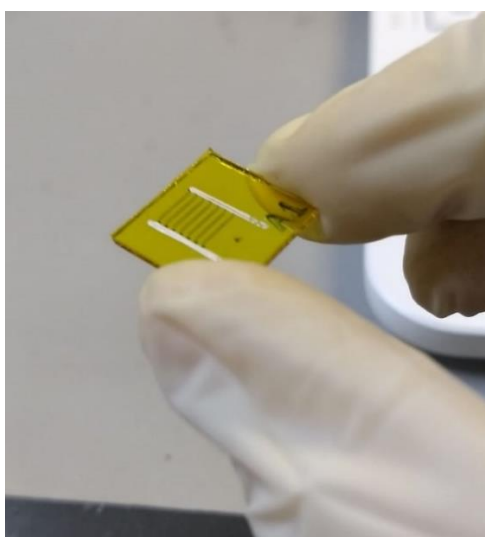


Figura 3.4: Foto da amostra depois da deposição do filme de ZnO. Fonte: Elaborado pelo autor.

Esse sensor foi acoplado sobre as tag de RFID HF comerciais da *Texas Instruments*, descrita na seção 2.1.2, sendo utilizados como sensores de radiação UVA, conforme será visto no capítulo 5.

Outro tipo de eletrodos interdigitados flexíveis produzidos sobre substrato de kapton foi obtido utilizando máscaras comerciais fornecidas pela Ossila, como mostra a figura 3.5.



Figura 3.5: Foto da máscara da Ossila, modelo E323. Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa máscara é comumente utilizada na manufatura dos eletrodos de dreno e fonte de OFETs, mas que foram usados para formar pares de eletrodos interdigitados. A máscara em questão contém 20 dispositivos, com um comprimento de canal de 18,23 mm, e largura de 50 μm , resultando em uma relação W/L de 365.

Após a montagem da máscara na superfície do substrato foi evaporado 100 nm de alumínio por evaporação térmica com a evaporadora Edwards Auto 306. Nas figuras abaixo é apresentado a foto microscópica do substrato com os circuitos interdigitados de alumínio.

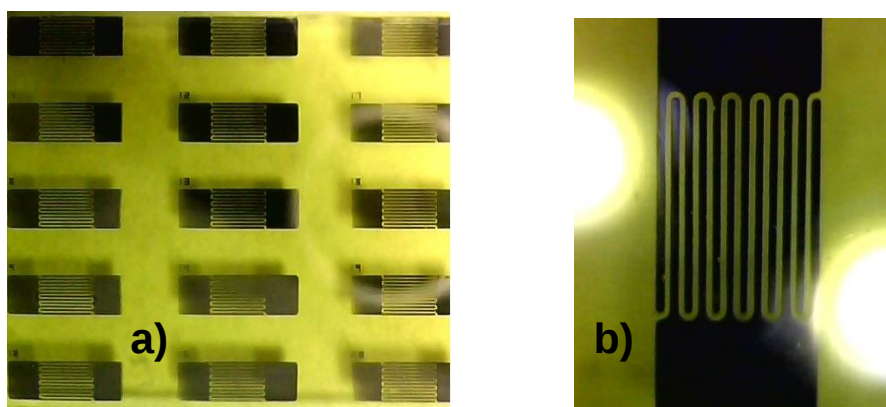


Figura 3.6: a) Imagem microscópica dos eletrodos de alumínio depositados sobre o substrato de kapton; b) foto microscópica de um único dispositivo. Fonte: Elaborado pelo autor.

Com os eletrodos depositado sobre a kapton, foi necessário conectar os terminais de um único par de eletrodos sobre a etiqueta, que foi recortado do substrato flexível com o auxílio de um bisturi, e colado sobre a tag (vide Figura 3.7). Em seguida, o contato em paralelo com o chip da tag comercial da Texas foi feito com tinta prata. Este tipo de configuração de sensor foi aplicado em uma prova de conceito de um sensor de concentração de HCl, utilizando um filme fino de Pani como camada ativa. Os resultados deste tipo de sensor serão apresentados e discutidos no capítulo 5.

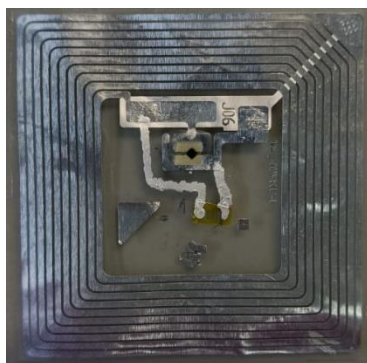


Figura 3.7: a) Foto da etiqueta com o circuito interdigitado em curto na configuração paralela.
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 Desenvolvimento e manufatura de matrizes de de quatro antenas de RF

Durante este trabalho, concebemos a possibilidade de utilizar tags de RFID para fazer uma detecção multivariada de substâncias químicas, sendo que demos particular importância à detecção de compostos orgânicos voláteis (*volatile organic compounds*, VOCs). Para isso, desenvolvemos sensores que respondem em diferentes frequências utilizando matrizes com quatro antenas, cada qual conectada a um eletrodo sobre o qual um diferente filme fino de material ativo foi depositado. Descreveremos nas próximas subseções o projeto, desenvolvimento e a caracterização deste tipo de sensor.

3.3.1 Projeto das antenas da matriz de quatro sensores

Nas matrizes de quatro antenas desenvolvidas neste trabalho, optamos em trabalhar com uma única geometria de antena e variar o capacitor para atingir diferentes valores de frequência de ressonância, como dado pela equação 2.1. Dessa forma optamos em utilizar os cálculos da seção 2.2.1 e a geometria quadrada descrita na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Geometria de uma antena quadrada plana escolhida para ser utilizada nas tags desenvolvidas.

Variável	Valor
Número de voltas	8
diâmetro externo	22 mm
diâmetro interno	8.2 mm
w	0.6 mm
s	0.3 mm

Fonte: Elaborado pelo autor.

A indutância teórica para os valores acima é de 1,258 μH , utilizando os cálculos e os coeficientes empíricos adimensionais de uma geometria quadrada (Eq. 2.1). Dessa forma podemos determinar a frequência de ressonância teórica para diferentes valores de capacitância, utilizando capacitores comerciais. Nosso objetivo desde o início foi trabalhar com valores de frequência entre 8 MHz e 20 MHz. Na tabela abaixo é possível ver os valores nominais de capacitância esperados para a obtenção das respectivas frequências de ressonância.

Tabela 3.2: Frequência de ressonância para diferentes valores de capacitância.

Capacitância nominal (pF)	Indutância (μH)	Frequência de Ressonância (MHz)
220	1,258	9,56
150	1,258	11,58
100	1,258	14,18
68	1,258	17,20

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.2 Fabricação das matrizes de quatro antenas

Nessa seção serão demonstrados os métodos empregados na fabricação das antenas tanto sobre substratos rígidos (vidro), quanto flexíveis (PET). Os substratos de vidro foram utilizados somente para facilitar o depuramento do

processo de deposição, revelação e manipulação das antenas, sendo, em uma segunda etapa, estendidos para substratos flexíveis de PET.

Utilizando a geometria das antenas definida na seção anterior, projetamos o design da matriz de antenas apresentado na figura 3.8.

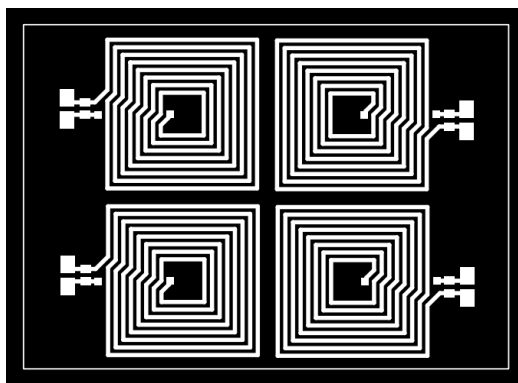


Figura 3.8: Design de uma matriz de quatro das antenas com diferentes frequências de ressonância. Fonte: Elaborado pelo autor.

Esse desenho foi utilizado na fabricação de antenas por fotolitografia, cujos detalhes descreveremos a seguir.

Os substratos de vidro e/ou pet foram limpos em banho ultrassônico em isopropanol (15 min), e em acetona PA (15 min) na sequência, sendo secos posteriormente com ar comprimido de um compressor odontológico sem óleo. Em seguida uma fita adesiva de alumínio ou cobre foi colada sobre o substrato, com o auxílio de uma espátula para não acumular bolhas. Depois a superfície de cobre foi limpa com uma esponja de aço para remover a superfície oxidada e sujeiras. A figura 3.9 mostra uma foto de uma fita adesiva de cobre utilizada na fabricação das antenas.



Figura 3.9: Foto da fita adesiva de cobre. Fonte: Elaborado pelo autor.

O próximo passo foi fazer a matriz utilizando uma impressora de jato de tinta ou a laser de boa resolução (600 dpi ou superior) sobre uma folha transparente própria para esta finalidade. Esta folha transparente com o desenho impresso (fotolito) possuiu um padrão do “negativo” da estrutura que se deseja revelar na fita adesiva metálica, que foi totalmente coberta pulverizando uma tinta fotossensível (Redael®). Esta tinta precisou ser diluída em “*thinner*” (Anjo 2750), até apresentar uma consistência de baixa viscosidade, podendo ser depositada com aerógrafo comercial. A tinta foi depositada até formar um filme fino e levada na estufa a 100°C por 30 minutos para eliminação de resíduos de solvente.

Com a tinta seca, o fotolito foi fixado sobre o substrato metálico coberto pela tinta fotossensível e exposta à radiação ultravioleta por 4 minutos. Este tempo de exposição depende da potência da lâmpada utilizada, da distância desta lâmpada à placa e ainda da espessura do material fotossensível utilizado, precisando ser testado previamente caso a caso.



Figura 3.10: Foto do substrato com o filme foto resiste. Tamanho: 25 mm x 50 mm. Fonte: Elaborado pelo autor.

Depois da exposição à radiação UV, segue-se a revelação para retirar a tinta que não foi exposta pela radiação UV no caso de sensibilização negativa. A solução reveladora utilizada é o Na_2CO_3 (carbonato de sódio a uma concentração de 10 g/mL), vulgarmente chamada barrilha. O substrato foi revelado em temperatura ambiente, protegida da luz do sol ou artificial, já que o filme fotossensível ainda pode continuar sendo sensibilizado pela presença de

luz. O tempo de revelação é variável, dependendo da espessura da camada da tinta e do tempo de exposição à luz UV, no entanto, caso o tempo de revelação se mostre muito longo (superior a 2 min) é sinal de que algum procedimento durante a exposição não ocorreu adequadamente e é necessária a repetição do procedimento. A figura mostra um substrato flexível com fita de cobre após a revelação da tinta fotossensível com um padrão de antenas depositado.

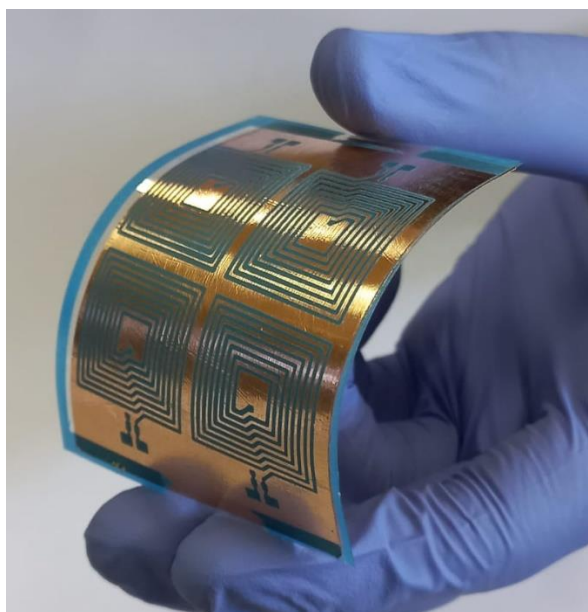


Figura 3.11: Foto do substrato com as antenas reveladas. Tamanho: 25 mm x 50 mm. Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo acima faz com que o padrão das antenas fique protegido pela tinta fotossensível, deixando o restante da superfície metálica exposta. A corrosão das trilhas metálicas fora feita utilizando uma solução ácida aquosa (15% peróxido de hidrogênio e 10% de ácido clorídrico concentrado). Com os substratos imersos na solução, elas eram agitadas constantemente para não acumular óxido de alumínio ou cobre sobre na superfície. Todo o processo foi feito dentro da capela com exaustor, jaleco, óculos de proteção e luvas. Após a corrosão o substrato é enxaguado em água corrente.

A tinta restante que está protegendo a camada é removida com uma solução de hidróxido de sódio a uma concentração de 10 g/L. Na figura 3.12 é possível ver uma foto de uma matriz de quatro antenas de cobre sobre PET.

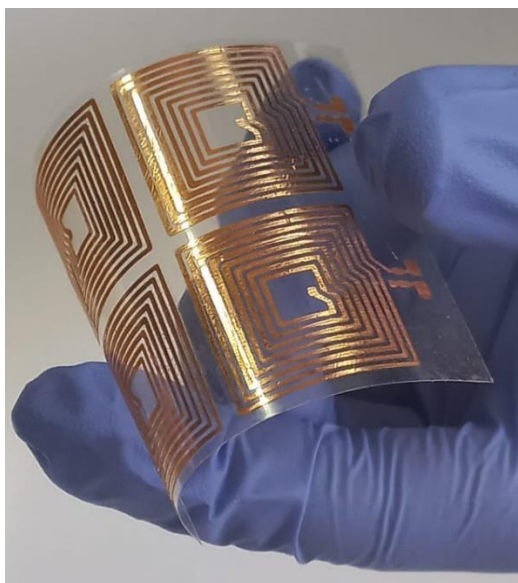


Figura 3.12: Foto do substrato com as antenas prontas. Tamanho: 25 mm x 50 mm. Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a fabricação das antenas os capacitores foram soldados para diferentes frequências de ressonância, como descrito na seção anterior. também foram soldados os jumpers para fechar o circuito das antenas, como mostra a figura 3.13.

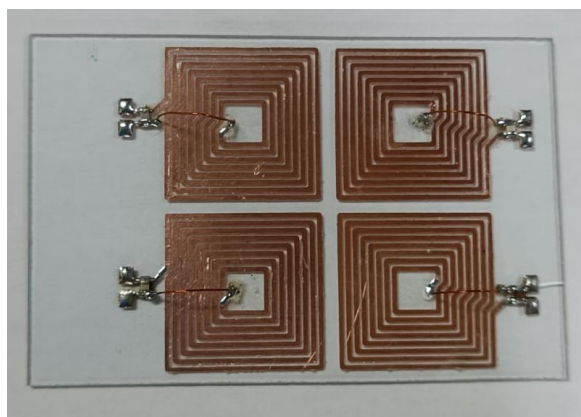


Figura 3.13: Foto do substrato de vidro com as antenas acopladas aos capacitores, prontas para caracterização. Tamanho: 25 mm x 50 mm. Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 3.14, mostra uma tag fabricada em substrato flexível de PET já com os eletrodos e os capacitores acoplado, em sua forma funcional, cujos resultados serão apresentados no Capítulo 5.

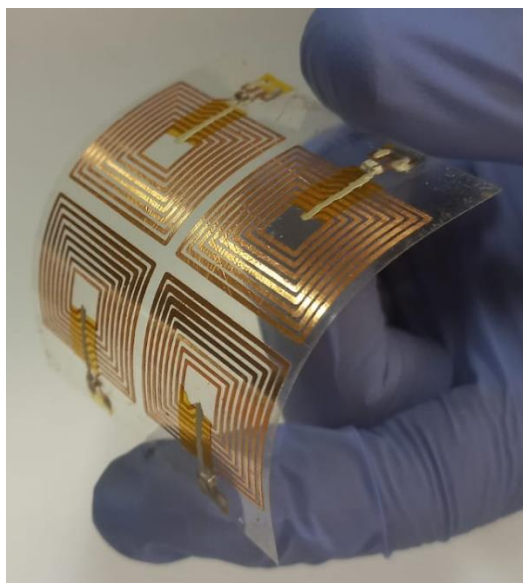


Figura 3.14: Foto de uma matriz de sensores RFID prontos para a aplicação na detecção de VOCs. Tamanho: 25 mm x 50 mm. Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.3 Acoplamento dos eletrodos funcionalizados nas matrizes de antenas RFID

Nesse trabalho, matrizes de sensores químicos foram desenvolvidos para detecção de compostos orgânicos voláteis específicos (*volatile organic compounds* - VOCs). A detecção, quantificação e classificação destas substâncias é possível analisando o espectro do sinal de radiofrequência refletido pelas tags. Como cada antena possui uma frequência característica de ressonância e filmes de diferentes materiais ($\text{MoS}_2\text{:P4VP}$, MWCNT:P4VP , PEDOT:PSS:PVP e Pani:pTSA) foram despositados sobre cada par de eletrodos acoplados às antenas, resultados diferenciados para cada tipo de VOC são esperados. Como os filmes foram depositados por *drop-casting*, diferentes quantidades de materiais foram utilizadas para o ajuste da resistência em paralelo das tags, afetando, dessa forma a intensidade da reflexão da RF pelo transceptor.

Embora o nosso objetivo inicial fosse o de fabricar matrizes de sensores sem-fio completamente flexíveis como demonstrado na figura 3.14, para facilitar as medidas utilizando sistemas de fluxo controlado de VOCs, decidimos depositar as matrizes de eletrodos sobre placas impressas de circuito (figura 3.15), e fazer o acoplamento externo com as matrizes de antenas ressonantes, como prova de conceito.

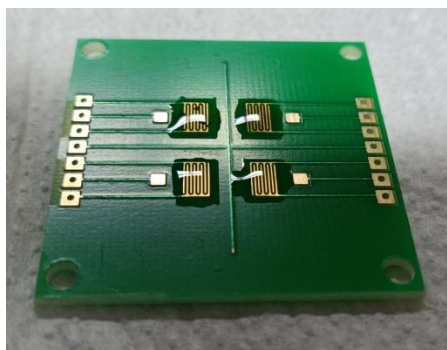


Figura 3.15: Foto do substrato de fenolite com as soluções sobre os circuitos interdigitados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4 Resultados de caracterização das tags utilizadas

Neste capítulo, são apresentados os resultados de caracterização das tags RFID utilizadas no trabalho. Foram caracterizadas tanto as tags comerciais quanto as tags projetadas e desenvolvidas para aplicações em matrizes de sensores de compostos químicos.

4.1 Caracterização das tags comerciais de RFID HF

O sinal de atenuação da reflexão das antenas utilizadas nas tags dependem de vários fatores, como a distância da fonte de RF quanto a presença de cargas parasitas nos circuitos, o quais mostraremos a seguir.

4.1.1. Dependência do sinal com a distância da antena

Após a definição da antena de leitura das, foi necessário determinar a qual a distância padrão para a leitura dos sinais da tag. Para tanto, foi variada a altura da tag usando um suporte, fabricado na impressora 3D, como mostra a figura 4.1.

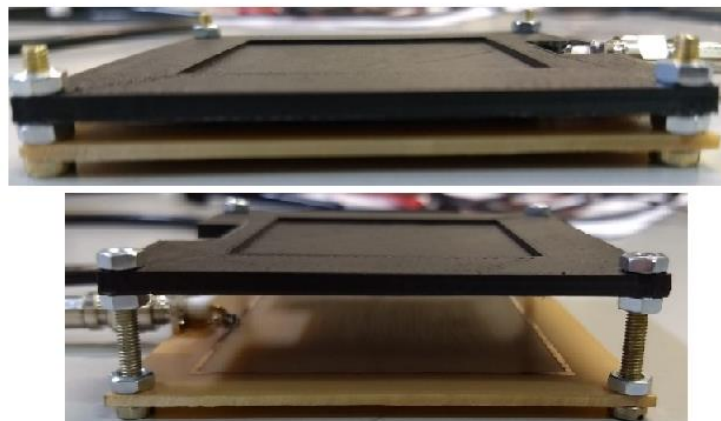


Figura 4.1: Foto do suporte da tag em relação a antena; a) 4mm de altura; b) 16mm de altura.
Fonte: Elaborado pelo autor.

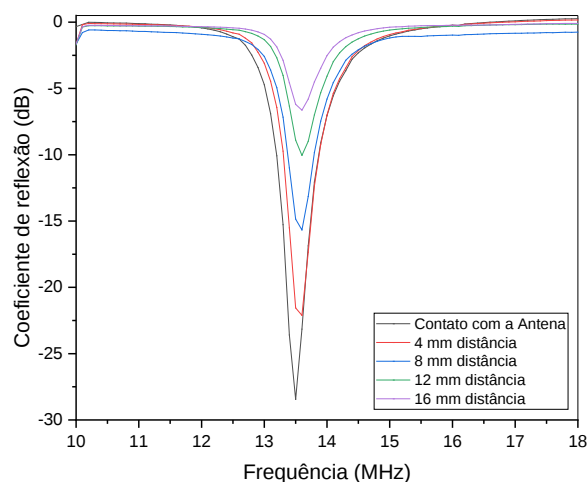


Figura 4.2: Gráfico da atenuação em relação à altura das tags. Fonte: Elaborado pelo autor.

Observe que, na figura 4.2, a atenuação diminui quando a tag se afasta da antena, isso ocorre, pois, a intensidade do campo magnético que atinge a tag se torna cada vez menor quando se afasta da antena de medida. Com esses resultados, decidimos utilizar a distância de 4 mm como padrão para os experimentos de carga parasitas, utilizando resistores.

4.1.2 Análise das cargas parasitas

Como estabelecido inicialmente, o objetivo primordial do trabalho é desenvolver sensores baseados em tags utilizando técnicas de detecção sem fio. A tag de RFID é utilizada para fazer a comunicação sem fio, mas o sensor deve ser capaz de fazer a tag não funcionar caso ela seja exposta a determinados tipos de analito, por exemplo. Para descobrir os limites de operação da tag, decidimos inserir cargas parasitas (resistores), para simular os eletrodos interdigitados funcionalizados com os materiais ativos que utilizamos para detectar os compostos de interesse. As cargas parasitas foram inseridas em paralelo ao circuito equivalente da tag, como mostra a figura 4.3.

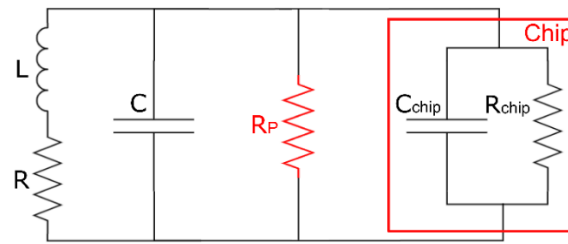


Figura 4.3: Imagem do circuito equivalente da tag com a carga parasita em paralelo com o circuito. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 4.4, podemos ver a resposta do espectro de atenuação para as cargas parasitas em paralelo.

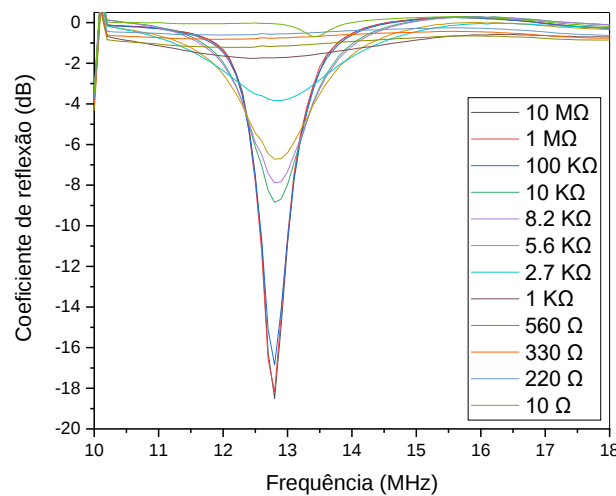


Figura 4.4: Gráfico das cagas parasitas em paralelo com o circuito da tag. Fonte: Elaborado pelo autor.

Observe que, para resistências superiores a 100 kΩ, a tag continua operando normalmente sem muita variação na atenuação. No entanto, quando esse valor de resistência diminui, a atenuação sofre uma grande variação. Veja que, para uma resistência na ordem de 10 KΩ, a atenuação da tag diminuiu consideravelmente (cerca de 9 dB), enquanto para valores ainda menores de resistência a atenuação continua diminuindo drasticamente. Sabemos que, com atenuação menor que -6 dB a tag continua a funcionar, porém quando esse valor é maior que -4 dB a tag deixa de funcionar pois o chip deixa de ser energizado. Na figura 4.5, é possível ver o gráfico de resposta da tag com o celular *Xiaomi Redmi 10x Pro 5G* com tecnologia NFC, o celular foi posicionado com uma altura de 50mm, em seguida feita a leitura do número serial da tag.

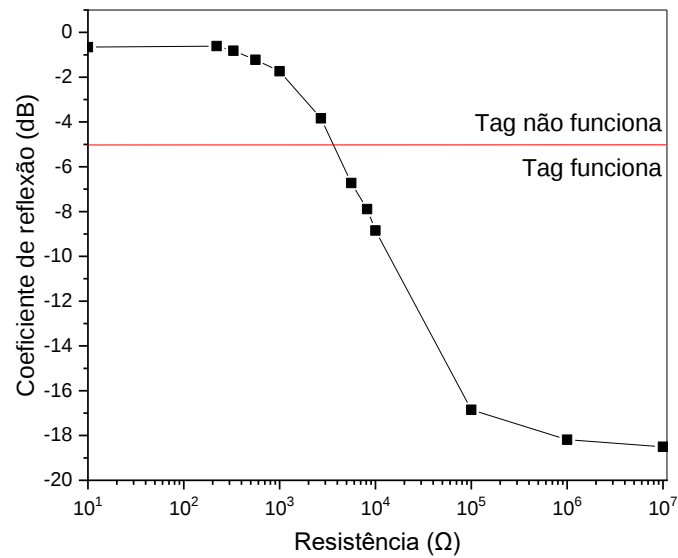


Figura 4.5: Gráfico da atenuação vs resistência comparado com a leitura utilizando um smartphone. Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, sabemos que, para a tag deixar de funcionar, é necessário que os sensores atinjam valores de resistência inferiores a 2.7 KΩ. Na figura 4.6 é possível observar uma foto do sistema de medida utilizando um smartphone.

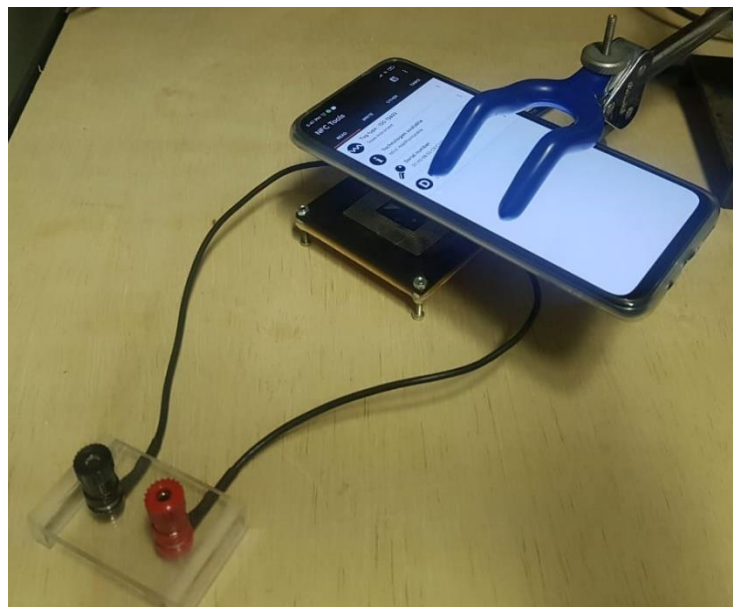


Figura 4.6: Foto do sistema de medida das tags utilizando um smartphone. Fonte: Elaborado pelo autor.

Vemos que houve um deslocamento na frequência no ponto máximo de atenuação (figura 4.7), quando se conectou um as cargas parasita nas tags. Isso aconteceu pois o suporte para inserir as cargas parasitas gera uma reatância parasita no circuito da tag, como mostra a figura 4.7.

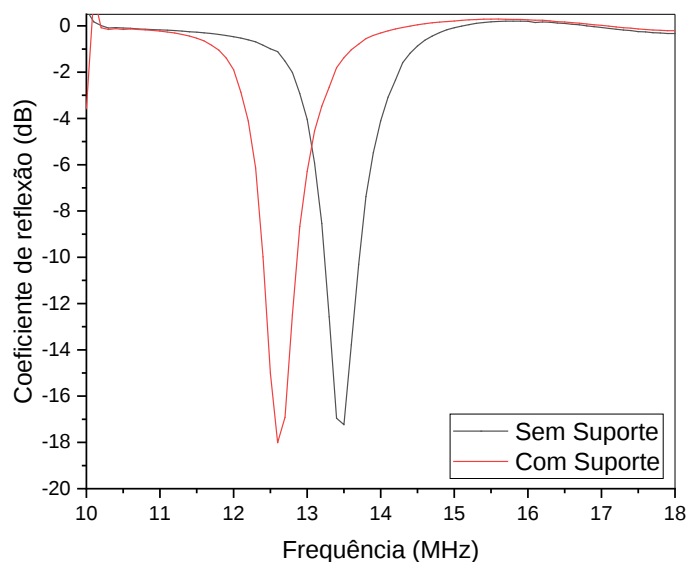


Figura 4.7: Gráfico da atenuação com e sem o sistema para inserir as cargas parasitas. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 4.8, é possível analisar o resultado de uma a tag com chip e sem o chip. Observe que, para a tag sem o chip a atenuação máxima é deslocada para 14,2 MHz aproximadamente, devido à capacitância intrínseca do chip. Caso seja inserida uma carga em série, de alta impedância, é de se esperar que a tag deixe de funcionar, no entanto.

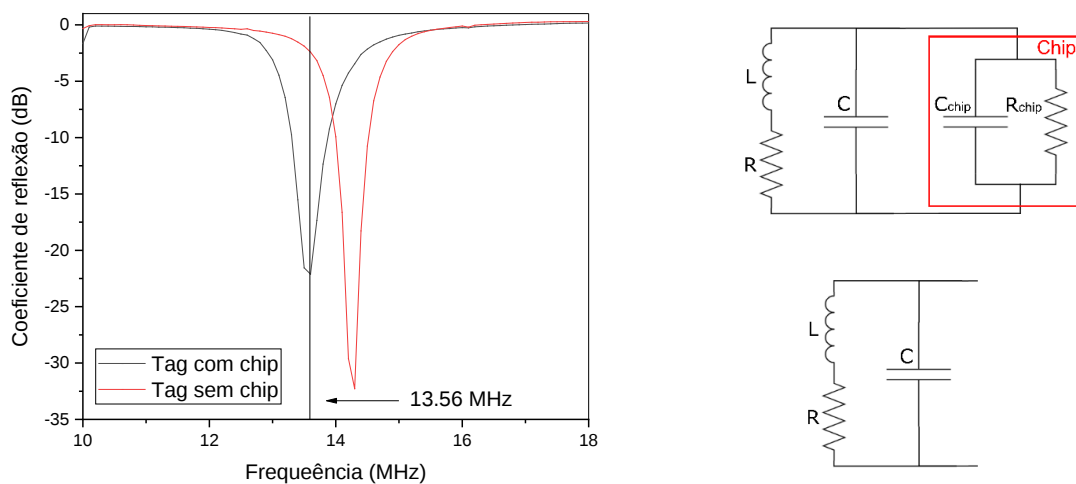


Figura 4.8: a) Gráfico da atenuação da tag com chip e sem chip; b) circuito equivalente da tag com chip e sem chip. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Caracterização de matrizes com quatro antenas de RF

Após a fabricação das matrizes de quatro antenas, descrita no capítulo anterior, a indutância efetiva das antenas foi determinada utilizando um analisador de impedância do tipo LCR. A indutância efetiva média obtida entre as quatro antenas foi de 0,955 μH , apresentando uma diferença para o valor calculado de cerca 24%. Essa diferença pode ser atribuída a vários fatores que não estão inseridos na equação 3.1, como o fator de qualidade, a espessura do indutor plano, entre outros. É possível modelar uma equação para o sistema de fabricação que utilizados e fazer com que os cálculos resultem em valores muito mais próximos do real. Existem outras modelagens onde é possível inserir fator de qualidade e o tipo de material que está sendo utilizado na fabricação [22].

Dessa forma as frequências de ressonância foram recalculadas para os novos valores de indutância, apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: frequência de ressonância para diferentes valores de capacitância e indutância real.

Capacitância nominal (pF)	Indutância medida (uH)	Frequência de Ressonância (MHz)
220	0,954	11,20
150	0,954	13,57
100	0,954	16,61
68	0,954	20,15

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a determinação experimental da indutância das antenas para diferentes frequências de ressonância, foi necessário caracterizar e analisar se a correção estava próxima do teórico, descrito anteriormente na tabela 4.1.

Na figura abaixo é possível observar o gráfico de resposta da antena para diferentes frequências de ressonância.

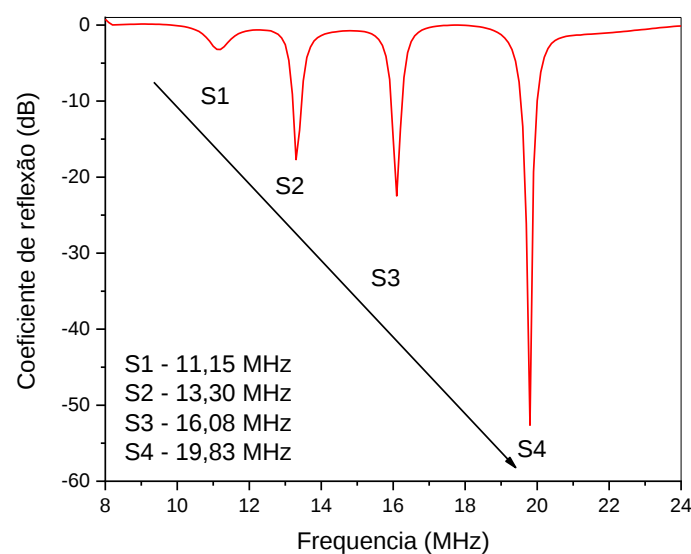


Figura 4.9: Gráfico do coeficiente de reflexão x frequência para diferentes frequências de ressonância. Fonte: Elaborado pelo autor.

A tag é utilizada para fazer a comunicação sem fio, mas o sensor deve ser capaz de fazer a tag variar o coeficiente de reflexão para diferentes valores de resistência. Para descobrir os limites de operação da tag, decidimos inserir cargas parasitas (resistores), para simular os sensores de químicos para

detecção de compostos. As cargas parasitas foram inseridas em paralelo ao circuito equivalente da tag, como mostra a figura 4.10.

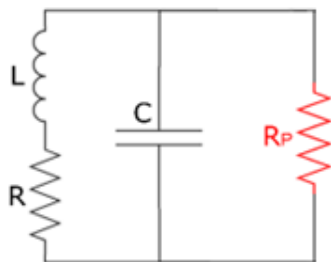


Figura 4.10: Imagem do circuito equivalente da tag com a carga parasita em paralelo com o circuito RC. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na próxima figura 4.11, podemos ver o gráfico para as cargas parasitas em paralelo.

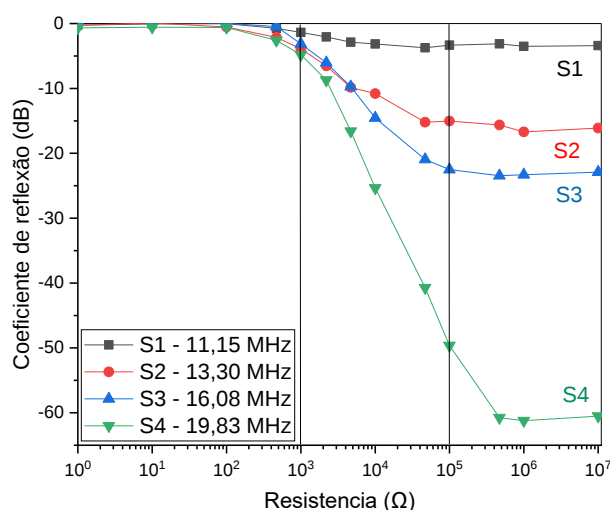


Figura 4.11: Gráfico das cargas parasitas em paralelo com o circuito da tag. Fonte: Elaborado pelo autor.

Observe que para resistências acima de 100 kΩ, a tag continua operando normalmente sem muita variação na atenuação. Porém, quando esse valor de resistência diminui, a atenuação sofre uma grande variação. Observe que, para uma resistência na ordem de 10 KΩ, a atenuação da tag aumentou consideravelmente em todas as antenas. Com valores ainda menores de resistência, a atenuação continua aumentando, até aproximadamente 1KΩ. Na figura 4.12, é possível ver o gráfico de resposta normalizado em relação ao valor da tag sem as cargas parasitas. Essa forma de apresentar os resultados fica mais amigável e é possível analisar todas as antenas na mesma escala.

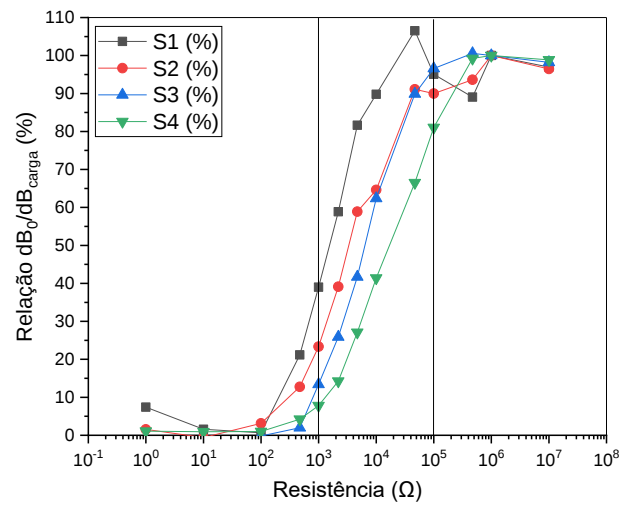


Figura 4.12: Gráfico normalizado das cargas parasitas em paralelo com o circuito da tag. Fonte: Elaborado pelo autor.

5 Aplicações das tags desenvolvidas em sensores

Neste capítulo, apresentaremos os resultados obtidos em três provas de conceito para o desenvolvimento de sensores por radiofrequência: i) um sensor de radiação UV. A utilizando óxidos metálicos como camada ativa; ii) um sensor para detecção de ácidos (HCl) em solução e, iii) sensores matriciais utilizando tags desenvolvida para a detecção de compostos voláteis.

5.1 Tags RFID como sensores de radiação UVA.

Para caracterizar as tags sensíveis à radiação UVA utilizando filmes de óxidos metálicos, utilizamos uma Vitalux 300W da Osram, que, além da luz na faixa do visível, tem boa parte do espectro (cerca de 4% da irradiância) na região do UVA. Os sensores de UVA foram dispostos a uma distância de 250 mm da lâmpada, o que resulta em uma irradiância de aproximadamente 162 W/m^2 , o que representa cerca de 12% da irradiância solar média (de 1360 W/m^2) na superfície da Terra. A figura 5.1-a mostra o aparato utilizado para as medidas e a figura 5.1-b apresenta o espectro de emissão da lâmpada, medido por um espectrômetro portátil USB2000+ da Ocean Optics, utilizando o software SpectraSuite.

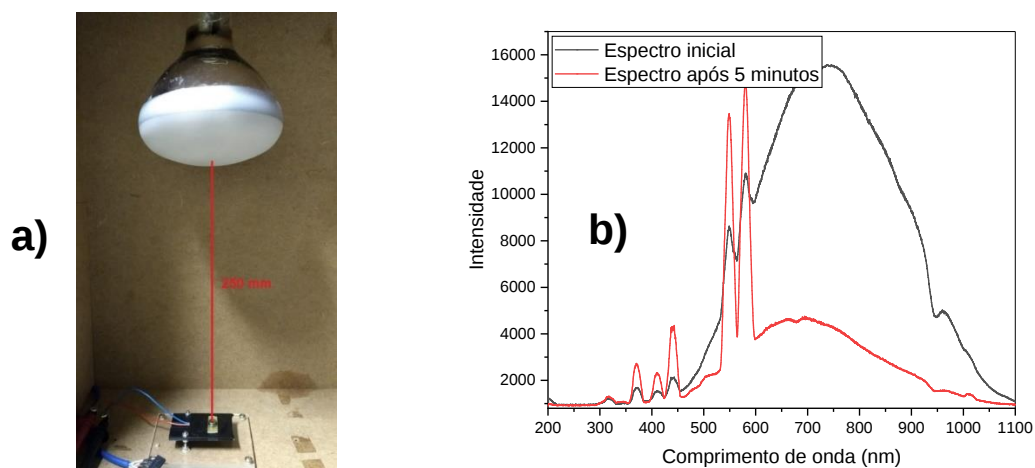


Figura 5.1: a) Foto do sistema de exposição de UV-vis. b) Espectro de luz da lâmpada utilizada.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente, foram observadas as respostas dos eletrodos interdigitados sobre placas impressas de circuito, sem estarem conectadas às tags, para a verificação do efeito fotocondutivo dos filmes utilizados.

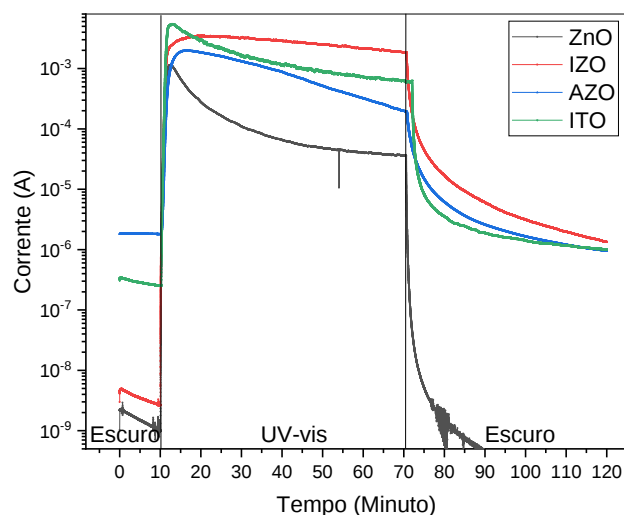


Figura 5.2: Gráfico de corrente x tempo em 10V constante para diferentes tipos de sensores. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 5.2 é possível observar o comportamento da corrente no tempo, com uma diferença de potencial aplicada de 10 V entre os terminais dos eletrodos interdigitados, utilizando quatro tipos diferentes de óxidos metálicos (ZnO, IZO, ATO e AZO). A medida no tempo foi feita por 2 horas, no qual as amostras ficaram expostas por uma hora em UV-vis.

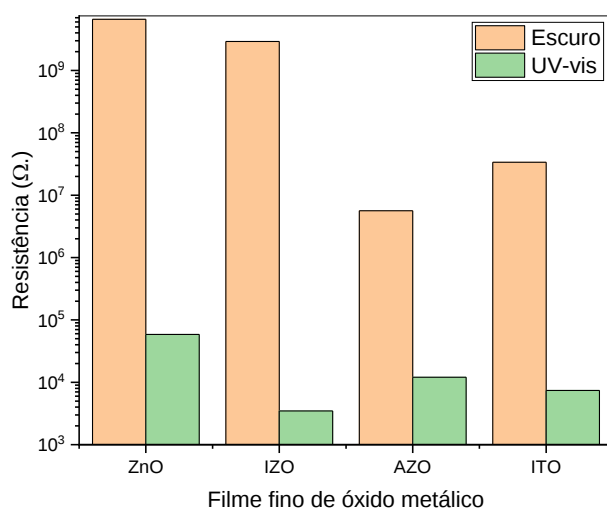


Figura 5.3: Gráfico de resistência com UV-vis e escuro para diferentes sensores. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 5.3 é possível observar a resistência de cada óxido metálico quando no escuro e exposto com UV-vis. Note que todos os filmes apresentaram resistência maior que 100 kΩ, resistência mais que suficiente para a tag continuar funcionando. Quando os filmes foram expostos a UV-vis, foram

observadas diferentes variações de resistência, sendo o IZO foi o óxido metálico que atingiu a menor resistência, aproximadamente 3.5K Ω .

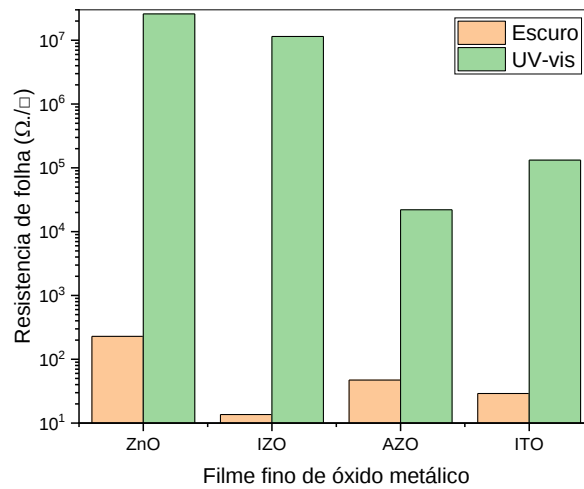


Figura 5.4: Gráfico de resistência de folha com UV-vis e escuro para diferentes sensores. Fonte: Elaborado pelo autor.

Note que a menor resistência atingida para a placa de fenolite com relação W/L de 255, não é suficiente para fazer a tag não funcionar, pois precisamos de resistência igual ou inferior a 2.7 K Ω , como descrito na seção 3.3. Na figura 5.4 é apresentada a resistência de folha de cada material, quando no escuro e exposto com UV-vis, dessa forma podemos determinar a relação W/L necessária para atingir valores de resistência suficiente para fazer a tag não funcionar quando exposta a UV-vis.

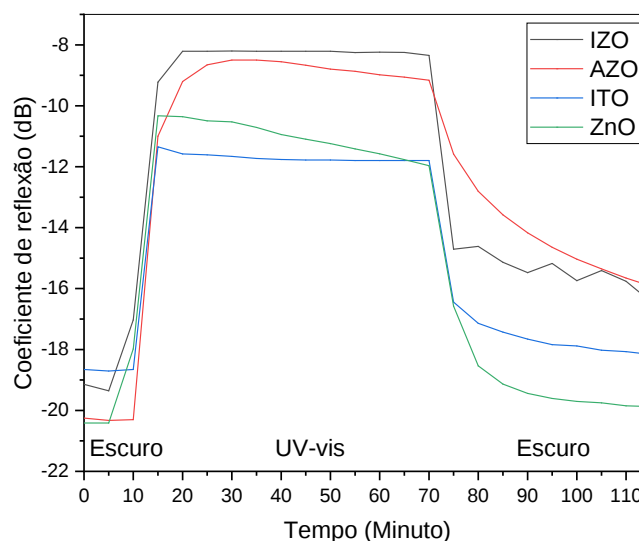


Figura 5.5: Gráfico de atenuação x tempo para diferentes sensores acoplado na tag com UV-vis e escuro. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 5.5 é possível observar a atenuação no tempo quando acoplados os sensores de óxido metálicos em paralelo no circuito da tag. Observe que a atenuação máxima atingida é de aproximadamente -8 dB, esse resultado era esperado apenas analisando a resistência dos filmes, figura 5.4. Para que a tag não funcione será necessário atenuação superior a -5 dB, como descrito na seção 3.3.

Os espectros de atenuação dos diferentes filmes finos de óxidos metálicos medidos no escuro e sob irradiação de UV-vis são mostrados na Figura 5.6. Uma clara diminuição na magnitude da atenuação é observada devido ao aumento na condutividade do óxido metálico (diminuição na resistência paralela ao chip tag) por incidência de UV-vis.

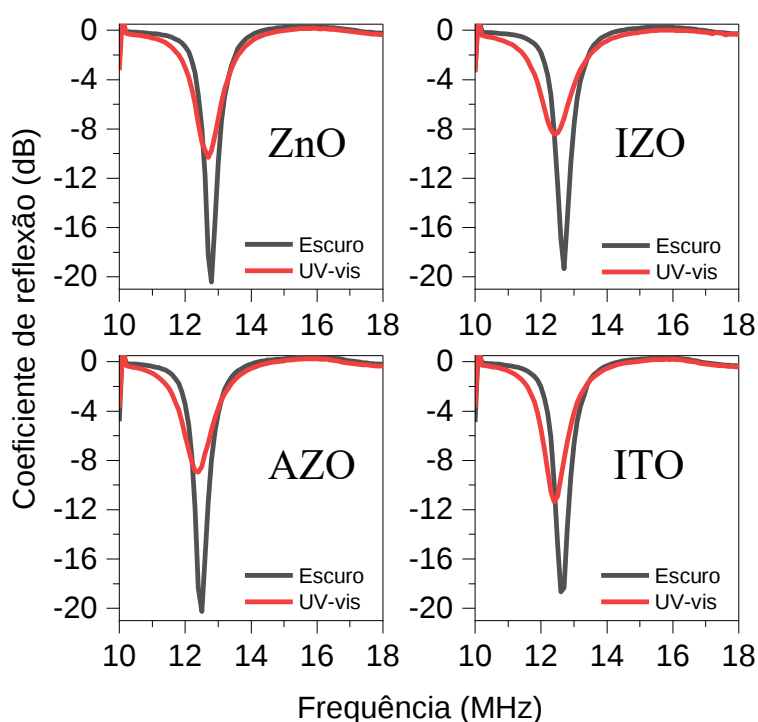


Figura 5.6: Gráfico de atenuação x frequência para diferentes sensores com UV-vis e escuro.
Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 5.6 mostra a dependência dinâmica da corrente dos filmes de AZO e ZnO (em uma polarização aplicada de 10 V) para um tempo de irradiação UV de 60 minutos. Os filmes de AZO apresentaram maior condutividade no escuro, mas menor ganho fotocondutivo por incidência de luz ultravioleta, em comparação aos filmes de ZnO. Os filmes finos de óxido metálicos comumente apresentam um comportamento fotocondutor persistente, o que é evidenciado

pelo efeito de longa duração após o desligamento da lâmpada. Tal comportamento está associado à adsorção e dessorção de oxigênio molecular na interface, entre o ar e a semicondutor combinada à foto geração de elétrons e lacunas na massa do semicondutor. A resposta de atenuação da tag e corrente para filmes AZO apresentou um tempo de resposta maior do que o do ZnO, o que é um bom recurso para um dispositivo destinado a medir não apenas o nível de UV atual, mas também trazer algumas informações sobre a dose de UV exposta. Os filmes de ITO e IZO apresentaram comportamento semelhante ao mostrado na figura 5.7.

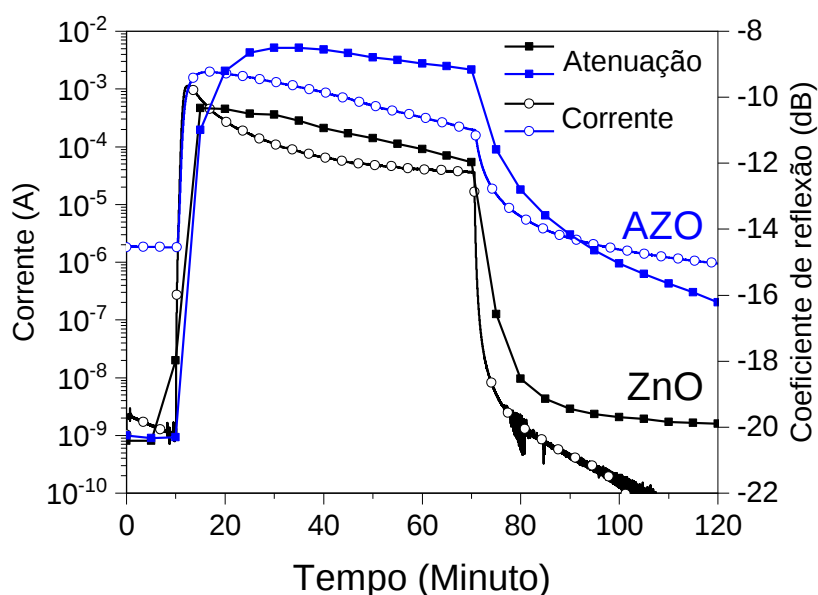


Figura 5.7: Resposta de atenuação e corrente à exposição de UV-vis, para os sensores fabricados usando filmes de AZO e ZnO como camadas ativas. Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram fabricados dois sensores e caracterizados por uma Keithley 2410 dentro do sistema de luz mencionado na seção anterior, no qual se aplica uma tensão constante e se monitora a corrente que passa pelo sensor.

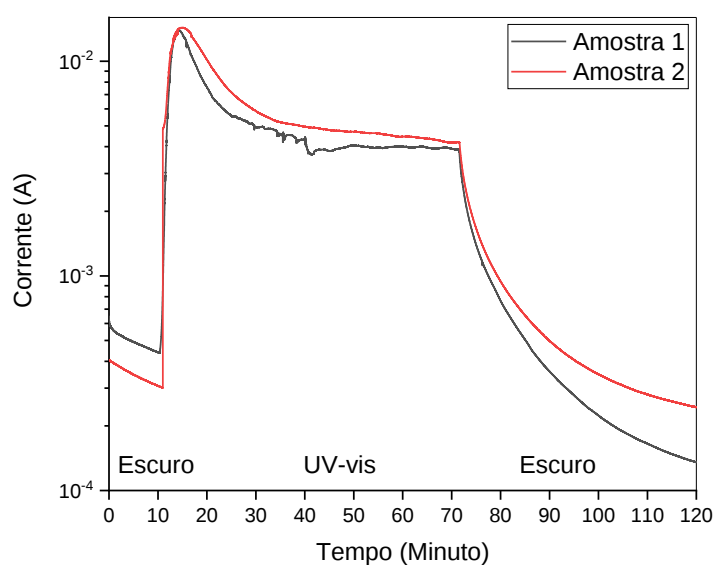


Figura 5.8: Gráfico de corrente versus tempo, com tensão constante de 10V. Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando a figura 5.8 é possível analisar a corrente do sensor com exposição de UV-vis e no escuro, no qual a luz inicia desligada por 10 minutos, em seguida é ligada por uma hora e por fim é desligada por 50 minutos, totalizando 2 horas. A corrente máxima atingida por ambos os sensores é de aproximadamente 0,0138 A, para uma tensão constante de 10 V.

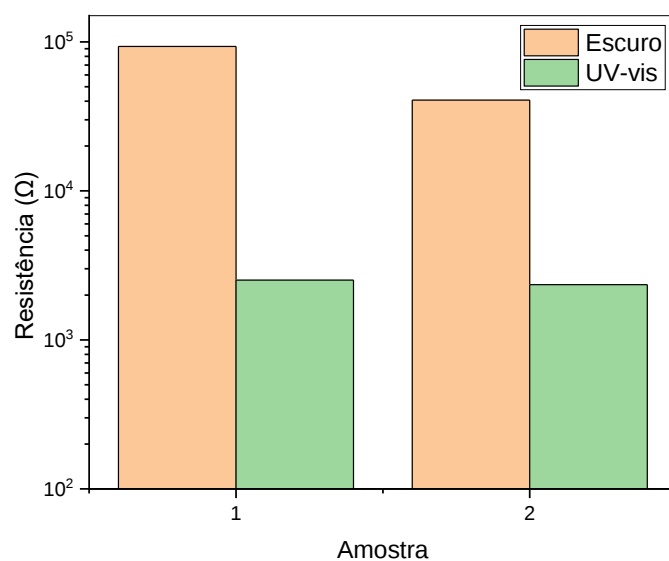


Figura 5.9: Gráfico da resistência dos sensores com luz e sem luz. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 5.9, a resistência da amostra 1 é de aproximadamente 100 k Ω enquanto da amostra 2 é 42 k Ω , ambos os sensores apresentam resistência suficiente para manter a tag em funcionamento quando não exposta a UV-vis. Com exposição a UV-vis ambos os sensores atingiram resistência menor que 2.7 k Ω , resistência suficiente para fazer a tag não funcionar, como descrito na seção 3.3. A amostra 1 atingiu valor de 2.5 k Ω e a amostra 2 atingiu 2.3 k Ω .

Na figura 5.10, é possível visualizar a resistência de folha para os filmes em kapton com uma relação W/L de 350. Note que a resistência de folha não se manteve próxima aos valores obtidos na placa de fenolite, isso ocorre, pois os substratos são diferentes, apresentando rugosidade superfície distintas, e assim, afetando a estrutura cristalina do óxido e sua condutividade final.

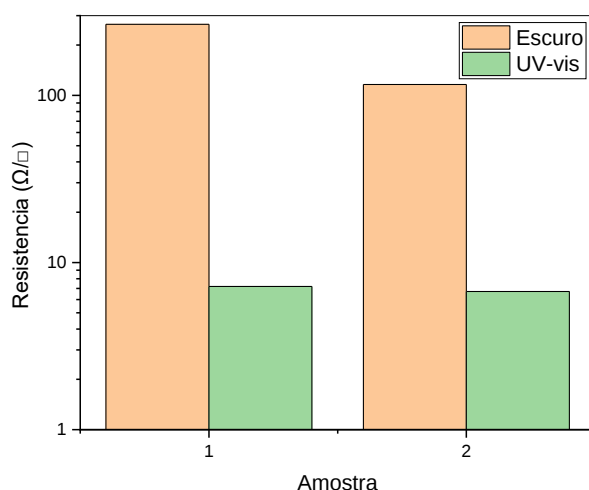


Figura 5.10: Gráfico da resistência de folha dos sensores com UV-vis e no escuro. Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a caracterização dos sensores, ambos foram retirados do substrato de vidro e colados sobre as tags, como mostra a figura 5.11. Os sensores foram conectados com tinta prata em paralelo com o circuito equivalente da tag, como descrito na seção 4.1.

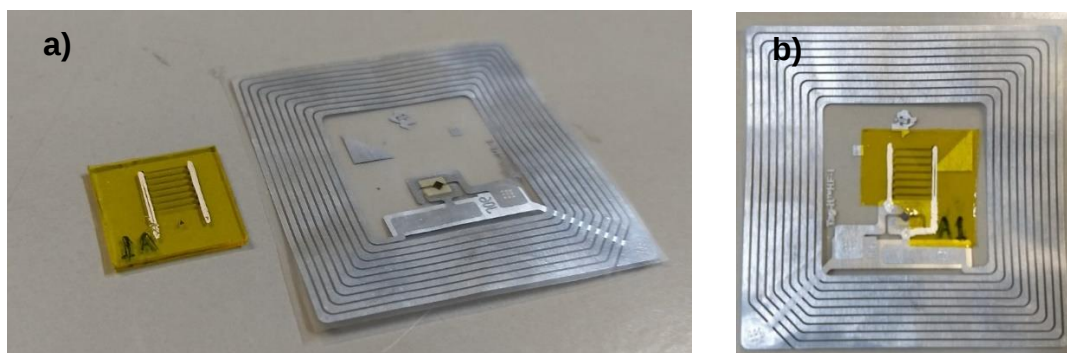


Figura 5.11: a) Foto do sensor e da tag antes da transferência; b) Foto do sensor em paralelo com tag após a transferência. Fonte: Elaborado pelo autor.

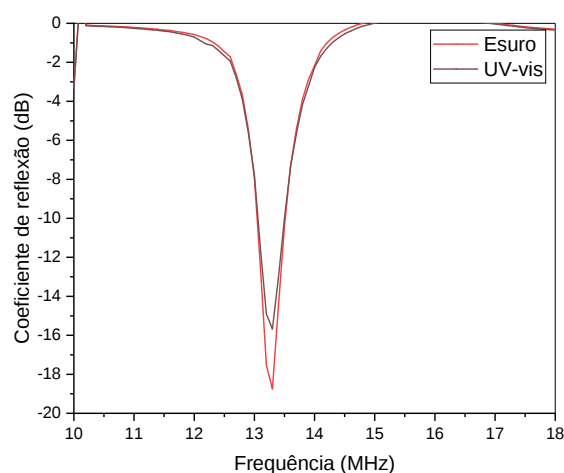


Figura 5.12: Gráfico da amostra 1 de atenuação x frequência com UV-vis e no escuro. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 5.12 é possível analisar a variação de atenuação das tags, quando expostas com UV-vis e no escuro, também foram feitas medidas por 2 horas, utilizando as mesmas configurações de atenuação no tempo da sessão 4.1.

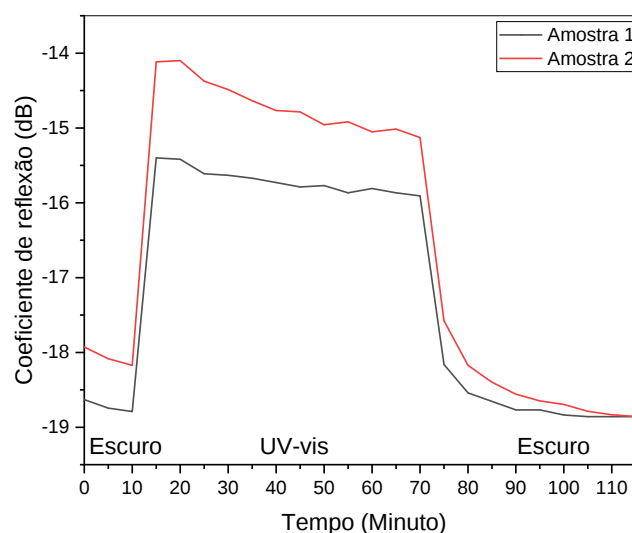


Figura 5.13: Gráfico de atenuação x tempo para diferentes amostras. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 5.13, é possível observar o gráfico temporal da atenuação das tag, com exposição de UV-vis e no escuro.

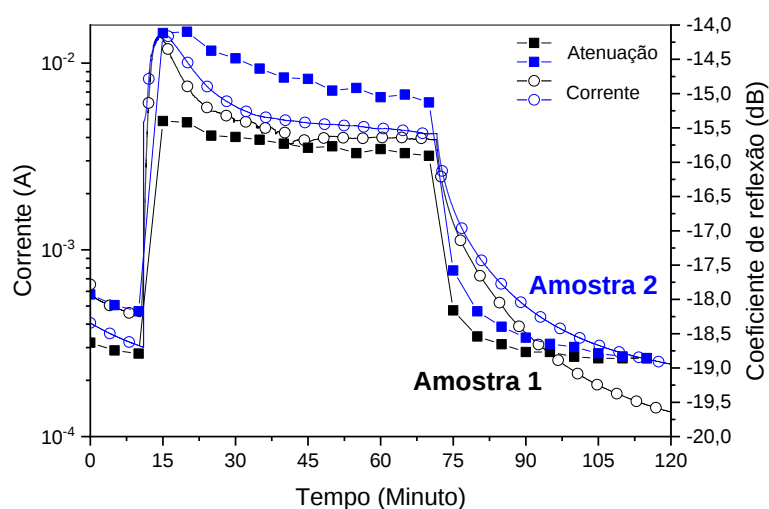


Figura 5.14: Gráfico da corrente e atenuação x tempo para diferentes amostras. Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 5.14, mostra os gráficos de corrente no tempo e atenuação versus o tempo para as duas amostras, veja que para a resistência atingida (sensor 1 = 2.5 K Ω e sensor 2 = 2.3 K Ω) não foi suficiente para eliminar totalmente a atenuação para das tag. A atenuação no escuro foi de aproximadamente -19 dB pra ambas as tag, enquanto que, com UV-vis o valor máximo atingido foi

aproximadamente -14 dB, para amostra 2. Para que as tags parem operar é necessário que atinja atenuação em torno -1 dB, comparando com outros trabalhos relacionados [2].

Observe que para uma resistência menor que 5 k Ω a atenuação deveria atingir valores menores que -6 dB como mostra a figura 4.1 na qual foram inseridas cargas parasitas em paralelo com o circuito da tag. Essa baixa atenuação pode ter ocorrido devido à transferência da kapton do vidro para tag, danificando a estrutura cristalina do filme fino de ZnO e/ou os eletrodos de alumínio e fazendo com que o sensor se torna-se mais resistivo.

5.2 Tags RFID como sensores de concentração de ácido em meio aquoso

Nessa seção, mostraremos os resultados de tags acopladas a eletrodos funcionalizados com filmes de Pani (depositados por *drop-casting*) que foram utilizados como sensores de concentração de ácido (HCl) em solução aquosa.

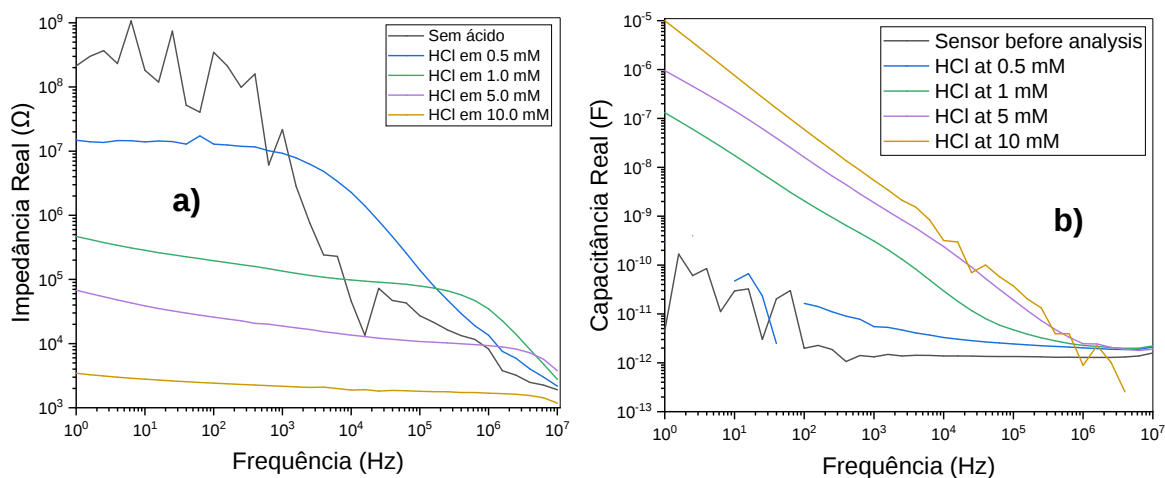


Figura 5.15: a) Gráfico da impedância real pela frequência; b) Gráfico da capacitância real pela frequência. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 5.15-a, é possível analisar a impedância real do mesmo sensor para diferentes valores de concentrações de ácido HCl. Observe que, para uma concentração de 10 mM, a resistência do sensor atinge valores inferiores a 2.7 k Ω , resistência necessária para a tag não funcionar. Nesse trabalho, a Pani apresentou uma variação de até 6 ordens de grandeza da resistência com a

exposição a HCl, sendo que esse valor pode atingir até 10 ordens de grandezas de acordo com outros estudos envolvendo a PANi [2].

Na figura 5.15-a, é possível analisar a impedância real do sensor antes e depois da exposição com diferentes concentrações de ácido. O resultado demonstra a reversibilidade do processo de dopagem e desdopagem, já que o espectro de impedância retorna praticamente ao mesmo ponto que antes da exposição ao analito. O mesmo ocorre na capacitância real, figura 5.15-b.

A Figura 5.16 mostra a resposta da tag modificada com PANi, medida usando o método do amplificador lock-in, com a exposição ao HCl em diferentes níveis de concentração. Foi observada uma variação de quase 15 dB devido à exposição ao HCl. O sinal de atenuação de pico em função da concentração de HCl é apresentado na figura 5.18. Observa-se também o limite de resposta NFC do telefone móvel na figura 4.5, que define quando a tag é detectada ou não pelo aplicativo do telefone.

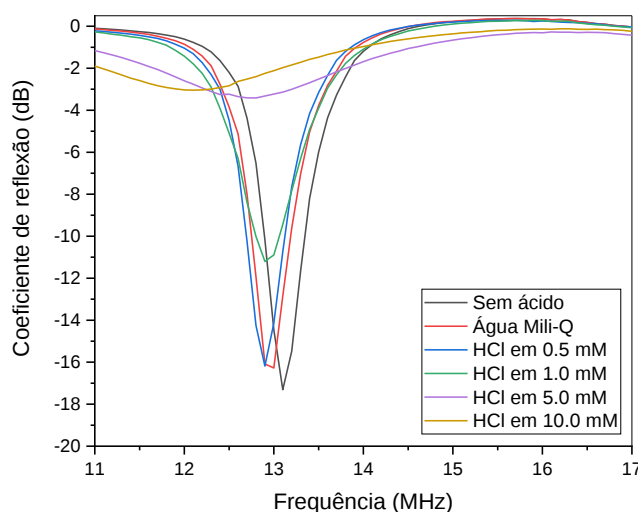


Figura 5.16: Espectro de atenuação para a etiqueta RF acoplada a um filme PANi exposto a diferentes concentrações de HCl. Fonte: Elaborado pelo autor.

O sinal de atenuação de pico em função da concentração de HCl é mostrado na figura 5.17. Observa-se também o limite de resposta NFC do telefone móvel, que define quando a tag é detectada ou não pelo aplicativo do telefone.

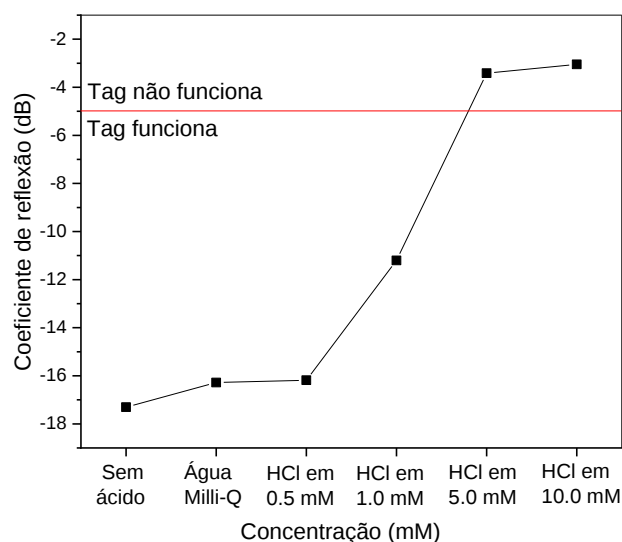


Figura 5.17: Sinal de atenuação em 13,56 MHz para uma etiqueta RFID acoplada a um filme Pani exposto a diferentes concentrações de HCl. O limite de leitura NFC é mostrado na figura. Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 Tags RFID como sensores químicos de detecção dos VOCs

Nessa seção, mostraremos os resultados das matrizes de tags utilizadas para a detecção de diferentes VOCs de interesse. Para que os sensores fossem expostos aos voláteis, foi necessário desenvolver um sistema de fluxo que permite a passagem do VOC até o exaustor, garantindo o controle do fluxo e a segurança da medida. Na figura 5.18, é possível ver um esquema representativo do sistema de fluxo para os compostos orgânicos voláteis.

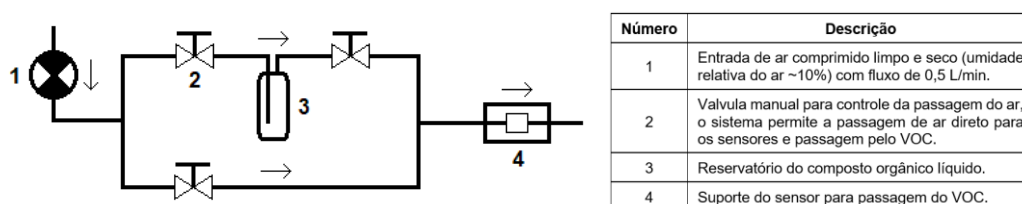


Figura 5.18: Imagem representativa do sistema de detecção VOCs em regime dinâmico. Fonte: Elaborado pelo autor.

Os sensores fabricados em placa de fenolite, conforme descrito na seção de 3.3.3, foram adaptados a suporte feito com acrílico com uma estrutura em PDMS para vedar as camadas durante a montagem (figura 5.19-a). A figura 5.19-b, mostra o sistema de caracterização dos sensores no fluxo dos VOCs usado nesse trabalho, enquanto a figura 5.20 mostra o acoplamento dos eletrodos

interdigitados funcionalizados com a matriz de antenas de radiofrequência produzidas.

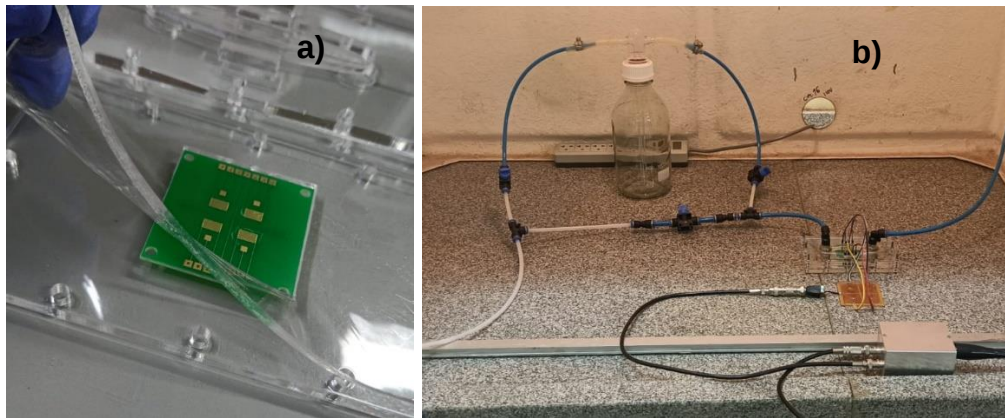


Figura 5.19: a) Foto do suporte de acrílico com PDMS para os sensores. b) Foto do sistema de caracterização dos sensores no fluxo dos VOCs. Fonte: Elaborado pelo autor.

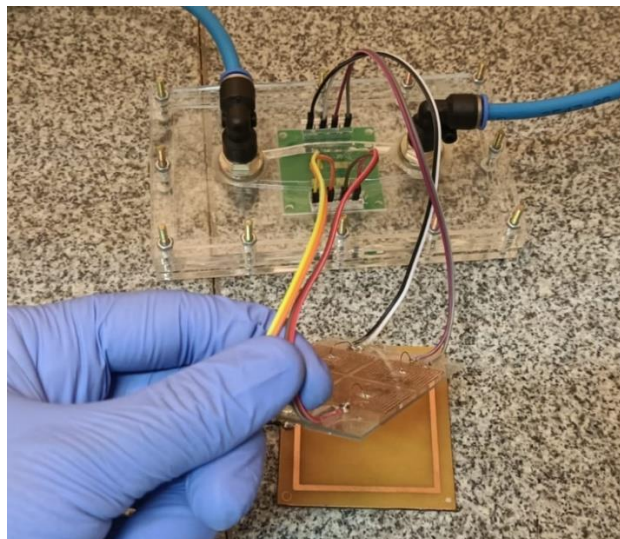


Figura 5.20: Foto da tag de RF HF acoplada nos sensores para detecção dos VOCs. Fonte: Elaborado pelo autor.

Antes da caracterização das tags propriamente ditas, foram caracterizados eletricamente os filmes dos materiais depositados sobre os eletrodos que compõem a matriz de quatro sensores acoplados às antenas ressonantes de radiofrequência. O objetivo é encontrar os melhores valores de resistência que se enquadram dentro da faixa de resistência apresentada na figura 4.11, que fica entre $10^3 \Omega$ a $10^5 \Omega$.

A figura 5.21 apresenta os espectros da componente real da impedância de cada um dos eletrodos funcionalizados com as diferentes camadas ativas: a) MoS₂:P4VP; b) PEDOT:PSS:PVP; c) MWCNT:P4VP e d) Pani:pTSA.

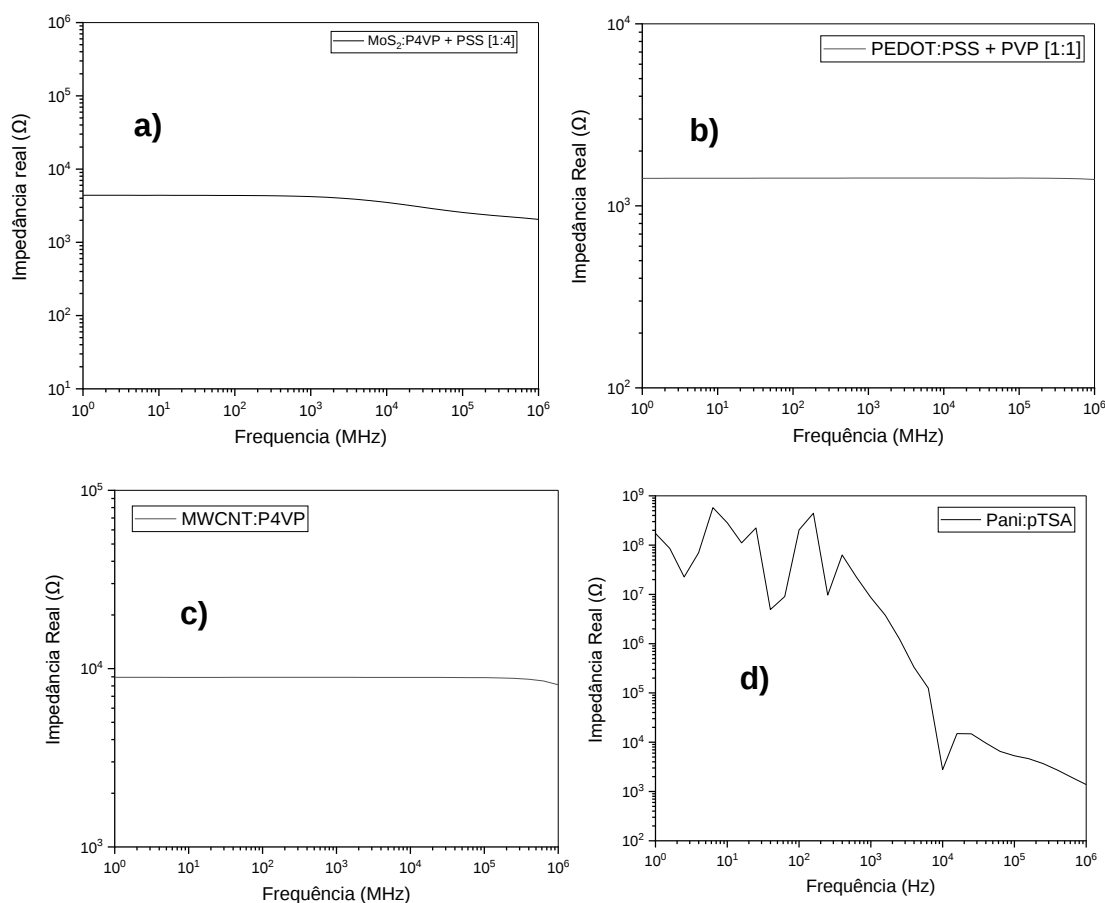


Figura 5.21: Espectros de impedância real em função da frequência de diferentes filmes sobre pares de eletrodos interdigitados. a) MoS₂:P4VP; b) PEDOT:PSS:PVP; c) MWCNT:P4VP e d) Pani:pTSA. Fonte: Elaborado pelo autor.

Exceto para os eletrodos com o filme de Pani, todos os outros eletrodos possuem valores de impedância dentro da área desejada de resistência. No entanto, devido à grande variação de resistividade da Pani com a exposição a compostos químicos, é de se esperar que os sensores à base dela chegue na região necessária de valor de condutividade.

Os resultados dos espectros de RF medidos com as antenas acopladas (e não acopladas) aos eletrodos funcionalizados podem ser observados na figura 5.22.

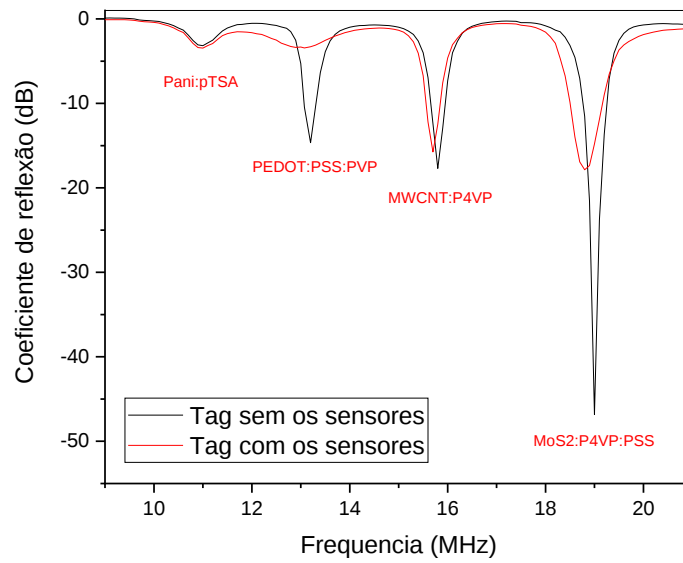


Figura 5.22: Gráfico da tag e da tag com os sensores acoplados. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 5.23, é possível observar o coeficiente de reflexão da tag, sendo o mesmo resultado apresentado na seção 4.2, mas quando acoplamos os sensores a tag a atenuação varia de acordo com a resistência de cada sensor, é possível analisar a resistência de cada eletrodo tal como exposto na seção 4.2. Essa variação ocorre devido a presença da carga parasita em paralelo com o circuito equivalente da tag.

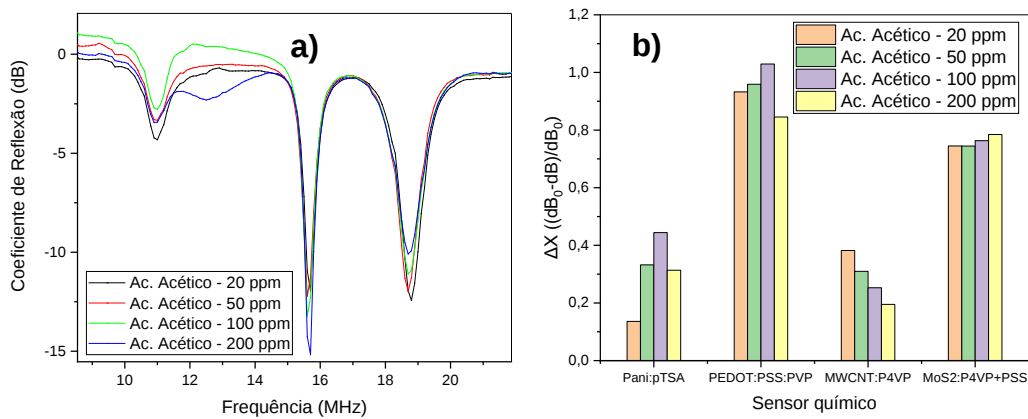


Figura 5.23: a) Espectros do coeficiente de reflexão dos sensores acoplados nas antenas em diferentes concentrações de ácido acético. b) gráficos de barras computando somente as variações nas atenuações dos sinais. Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas figuras 5.23-a e 5.23-b é possível analisar a variação da atenuação para diferentes concentrações de ácido acético, observe que para os sensores

de Pani:pTSA, PEDOT:PSS e MoS₂:P4VP, houve um aumento da atenuação, respeitando o aumento da concentração, enquanto o sensor de MWCNT:P4VP, apresentou uma diminuição da atenuação, apresentando um comportamento oposto em relação aos outros sensores. Note que para a concentração de 200 ppm, houve um aumento na atenuação nos sensores de Pani:pTSA e PEDOT:PSS, isso ocorreu devido a degradação do sensor em altas concentrações de ácido.

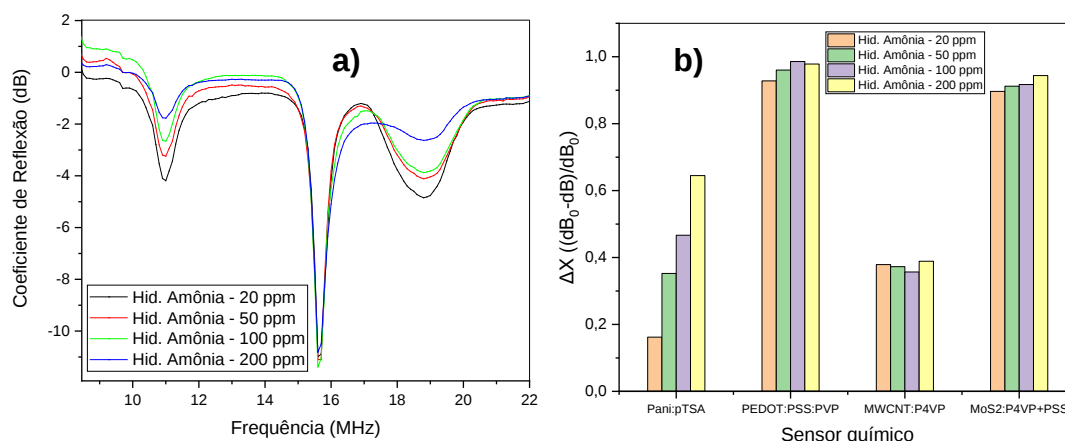


Figura 5.24: a) Gráfico do coeficiente de reflexão dos sensores acoplados nas antenas em diferentes concentrações de hidróxido de amônia. b) gráficos de barras computando somente as variações nas atenuações dos sinais. Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas figuras 5.24-a e 5.24-b é possível analisar a resposta dos sensores quando expostos ao VOC de hidróxido de amônia, observe que todos os sensores apresentam um aumento na atenuação, o sensor de MWCNT:P4VP apresento um comportamento oposto em relação ao ácido acético.

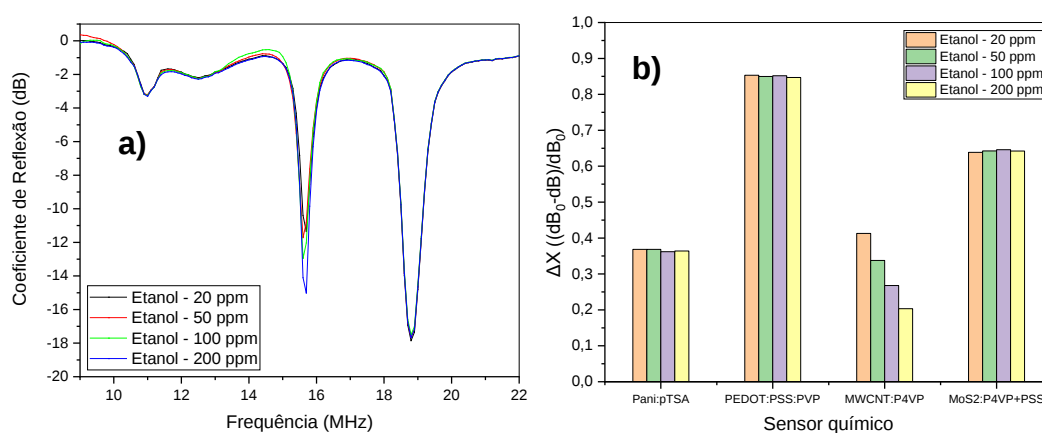


Figura 5.25: Gráfico do coeficiente de reflexão dos sensores acoplados nas antenas em diferentes concentrações de etanol. b) gráficos de barras computando somente as variações nas atenuações dos sinais. Fonte: Elaborado pelo autor.

As figuras 5.25-a e 5.25-b, mostram as respostas dos sensores para o VOC de etanol. Os sensores de Pani:pTSA, PEDOT:PSS e MoS2:P4VP não apresentaram uma variação considerável com esse solvente, podendo associar com o VOC, enquanto o MWCNT:P4VP apresentou uma diminuição da atenuação.

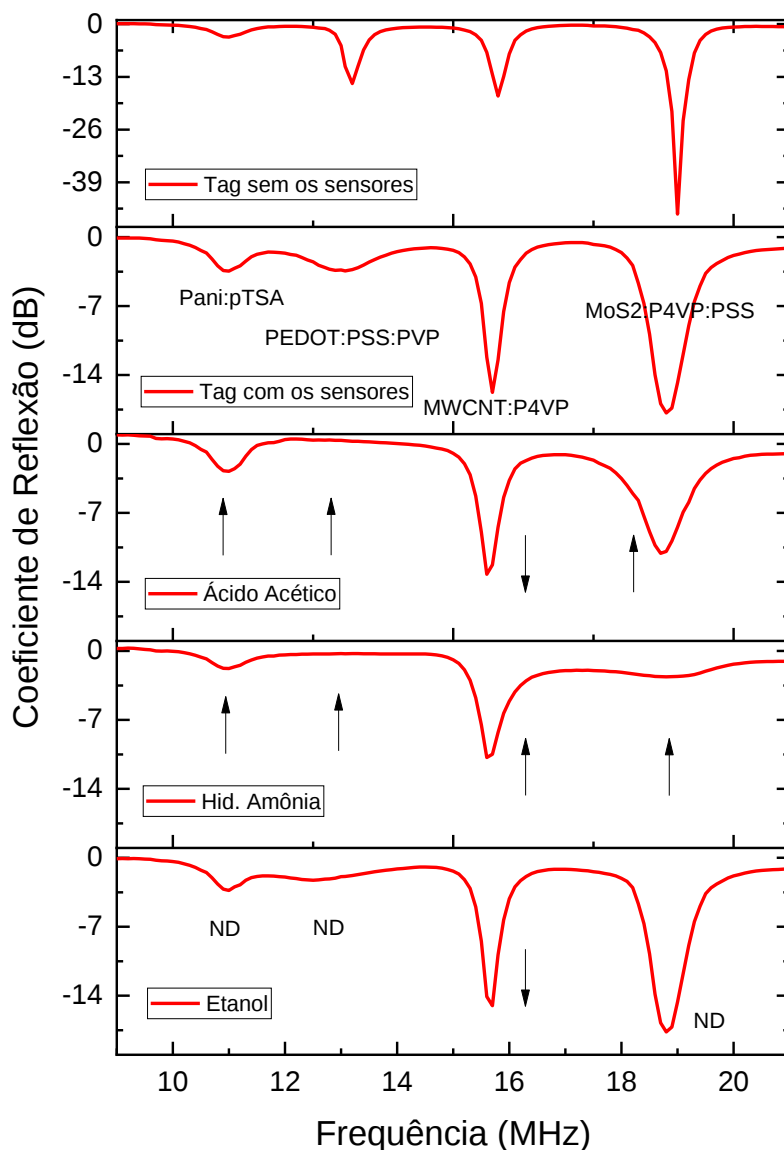


Figura 5.26: Gráfico com visão geral de todos os VOC's na concentração de 100ppm. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 5.26, é possível fazer uma análise completa de todos os VOCs na mesma concentração de 100 ppm, as setas apontam a direção do coeficiente de reflexão quando exposto a cada tipo de VOC. Note que é possível discernir o tipo de VOC pelo tipo de resposta do conjunto de sensores.

6 Conclusões e perspectivas futuras

Nesse trabalho é possível acompanhar a evolução e as barreiras que ainda precisam ser vencidas. O uso de um amplificador lock-in como o principal equipamento usado para medir a resposta de RF de tags RFID foi demonstrado e aplicado nas tags usando eletrodos interdigitados modificados por óxidos metálicos semicondutores (ITO, ZnO, IZO e AZO) e polímero semicondutor Pani, como prova de conceito. O uso de amplificador lock-in para detecção e medição de sinal RFID não é apenas interessante nos casos em que outros equipamentos de medição não estão disponíveis (que foi o nosso caso), mas também para aumentar a faixa dinâmica de sensibilidade, uma vez que um sinal-ruído relação de até 120 dB é, em princípio, mensurável.

Os sensores de IZO em placa de fenolite apresentaram bons resultados de variação de resistência quando exposto a UV-vis, apresentando valores de aproximadamente 10 M Ω no escuro e 3.6 k Ω com UV-vis. Essa resistência foi suficiente para atingir atenuações em torno de -8 dB na configuração paralela, analisando a variação de atenuação no sistema de UV-Vis com irradiância média de 162,181 W/m², sendo 12% da irradiação média solar.

Com os sensores de ZnO no substrato de kapton foi possível atingir valores de resistência desejadas, menor que 2.7 K Ω , mudando o substrato e aumentando a relação W/L, porém a transferência do sensor para tag danificou os filmes, não sendo possível atingir o resultado esperado.

Os sensores químicos de Pani modificado para exposição e detecção de ácido HCl em meio aquoso na tag de RFID HF comercial, foram aplicados em diferentes níveis de concentração, sendo adequados para detecção na faixa de 5 mM á 10 mM, fazendo com que a tag não funcione. Os sensores apresentaram uma boa resposta analógica, podendo ser aplicado não apenas como ON/OFF, mas também para determinar a concentração de ácido HCl presente.

Na tag de RF HF de quatro antenas, no qual se utiliza diferentes frequencias de ressonância por antena e acoplados sensores químicos diferentes. Apresenta um espectro de respostas distinto para cada VOC. Podemos concluir que os sensores químicos de MWCNT:P4VP e MoS₂:P4VP+PSS, apresentaram um comportamento distinto quando exposto a

diferentes VOCs, conseguindo discernir o tipo de composto, apenas analisando o espectro de resposta. Além disso, nessa aplicação estática é possível determinar a concentração do VOCs analisando o sinal de atenuação.

REFERÊNCIAS

- [1] Wes Hayward, Rick Campbell, Bob Larkin; EXPERIMENTAL METHODS in RF design, 2003.
- [2] Rong Zhu, Maude Desroches, Wireless Oxygen Sensors Enabled by Fe(II)-Polymer Wrapped Carbon Nanotubes, 2, 1044–1050, 2017.
- [3] De Lima, G.R.; Produção e caracterização de transistores de filme fino de óxidos metálicos obtidos por spray. Dissertação de mestrado, 2017. <http://hdl.handle.net/11449/151635>
- [4] Braga, J. P; Influência da atmosfera e da incidência de radiação ultravioleta nas propriedades elétricas de transistores de filme fino de óxidos metálicos processados por solução. Dissertação de mestrado, 2017. <http://hdl.handle.net/11449/153925>
- [5] Samuel Carlos Silva; Síntese e caracterização de nanocompósitos entre azul da Prússia e estruturas do tipo óxido de grafeno e nanotubos de carbono, 2018.
- [6] Arash Hazeghi; CARBON NANOTUBE ELECTRONICS, 2011.
- [7] Alexandre Mantovani Nardes; On the conductivity of PEDOT:PSS thin films, 2005.
- [8] Olivia Carr, Giovanni Gozzi, Lucas Fugikawa Santos, Roberto Mendonça Faria and Dante Luis Chinaglia; Analysis of the electrical and optical properties of PEDOT:PSS/PVA blends for low-cost and high-performance organic electronic and optoelectronic devices, 2015. <http://doi.org/10.1088/2053-1613/2/1/015002>
- [9] Rogério M. Morais, Maykel dos Santos Klem, Gabriel Leonardo Nogueira, Tiago Carneiro Gomes, and Neri Alves; Low Cost Humidity Sensor Based on PANI/PEDOT:PSS Printed on Paper, 2018. <http://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2803018>
- [10] Abeer Ateeq Alarawi; Molybdenum Disulfide as an Efficient Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction, 2018.
- [11] Shi, Y. and B. Zhang, Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction. Chemical Society Reviews, 1529-1541, 2016.
- [12] Joseph M. Azzarelli, Katherine A. Mirica, Wireless gas detection with a smartphone via rf communication, 18162–18166, 2014.

- [13] Lindsey K. Fiddes, Ning Yan, RFID tags for wireless electrochemical detection of volatile chemicals, *Sensors and Actuators B* 186 2013 817–823.
- [14] R. Want, RFID explained: A primer on radio frequency identification technologies, *Synthesis Lectures on Mobile and Pervasive Computing* 1 2006.
- [15] B. Nath, F. Reynolds, R. Want, RFID technology and applications, *Pervasive Computing* 5 2006.
- [16] Joseph M. Azzarelli, Katherine A. Mirica, Jens B. Ravnsbæk, and Timothy M. Swager; Wireless gas detection with a smartphone via rf communication, 2014. <http://doi.org/10.1073/pnas.1415403111>
- [17] Microchip, Antenna Circuit Design 1999.
- [18] Prasanna Kalansuriya, Nemai Chandra Karmakar, On the Detection of Frequency-Spectra-Based Chipless RFID Using UWB Impulsed Interrogation, 0018-9480 2012.
- [19] Li Yang, Rongwei Zhang, A Novel Conformal RFID-Enabled Module Utilizing Inkjet-Printed Antennas and Carbon Nanotubes for Gas-Detection Applications, 1536-1225 2009.
- [20] Radislav A. Potyrailo, Cheryl Surman, Development of radio-frequency identification sensors based on organic electronic sensing materials for selective detection of toxic vapors, 0021-8979 2009.
- [21] Wellington Baltazar de Souza, Cartão MIFARE classic ataques e medidas de contorno, 2011.
- [22] Camille Ramade; Sébastien Silvestre; Frédérique Pascal-Delannoy; Brice Sorli. Thin film HF RFID tag deposited on paper by thermal evaporation, Vol. 4, No. 1, 2012. <https://dx.doi.org/10.1504/IJRFITA.2012.044648>
- [23] Polyaniline nanofiber reinforced nanocomposite based highly sensitive piezoelectric sensors for selective detection of hydrochloric acid: Analysis of response mechanism. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.062>
- [25] De Lima, G.R.; Fugikawa-Santos, L. Acquisition/Control Software for HF RFID signal using Stanford SR844 lock-in amplifier. Software in Python 3, 2021. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4905216>
- [24] Joseph M. Azzarelli, Katherine A. Mirica, Jens B. Ravnsbæk, and Timothy M. Swager. Wireless gas detection with a smartphone via rf communication, 2014. <https://doi.org/10.1073/pnas.1415403111>

- [26] De Lima, G.R.; Fugikawa-Santos, L. Wireless gas detection with a smartphone via rf communication. *Software in Python* 3, 2021. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4905216>
- [27] Dinesh Kumar, Tiago Carneiro Gomes, Neri Alves and Lucas Fugikawa-Santos. UV Phototransistors-Based Upon Spray Coated and Sputter Deposited ZnO TFTs, 2020. <http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2020.2983418>
- [28] Ablat Abliz, Da Wan, Jui-Yuan Chen, Lei Xu; Jiawei He, Yanbing Yang. Enhanced Reliability of In–Ga–ZnO Thin-Film Transistors Through Design of Dual Passivation Layers, 2018. <https://doi.org/10.1109/TED.2018.2836146>
- [29] Jewel Kumer Saha, Ravindra Naik Bukke, Narendra Naik Mude and Jin Jang. Significant improvement of spray pyrolyzed ZnO thin film by precursor optimization for high mobility thin film transistors, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65938-6>
- [30] Janošević Aleksandra, Marjanović Budimir, Rakić Aleksandra and Ćirić-Marjanović Gordana. Progress in conducting/semiconducting and redox-active oligomers and polymers of arylamines, 2013. <https://doi.org/10.2298/JSC130809097J>
- [31] Siti Nurzatul Ikma Omar, Zaidah Zainal Ariffin, Azlan Zakaria, Muhd Fauzi Safian, Mohamed Izzharif Abd Halim, Rosmamuhamadani Ramli, Zarif Mohamed Sofian, Meor Faisal Zulkifli, Muhammad Faiz Aizamddin and Mohd Muzamir Mahat. Electrically conductive fabric coated with polyaniline: physicochemical characterisation and antibacterial assessment, 3, 469–477, 2020. <https://doi.org/10.1007/s42247-019-00062-4>
- [32] Mezzanotte, P.; Palazzi, V.; Alimenti, F.; Roselli, L. Innovative RFID Sensors for Internet of Things Applications. *IEEE J. Microw.* 2021, 1, 55–65. <https://doi.org/10.1109/JMW.2020.3035020>
- [33] Mora-Mora, H.; Gilart-Iglesias, V.; Gil, D.; Sirvent-Llamas, A. A Computational Architecture Based on RFID Sensors for Traceability in Smart Cities. *Sensors (Basel)* 2015, 15, 13591–13626. <https://doi.org/10.3390/s150613591>
- [34] Mulloni, V.; Donelli, M. Chipless RFID Sensors for the Internet of Things: Challenges and Opportunities. *Sensors (Switzerland)* 2020, 20, 2135.

- [35] Motlagh, N. H. Near Field Communication (NFC) - A Technical Overview, M.Sc. Thesis, University of Vaasa, Vaasa, Finland, 2012. <https://doi.org/10.3390/s20072135>
- [36] Coskun, V.; Ozdenizci, B.; Ok, K. A Survey on near Field Communication (NFC) Technology. *Wireless Pers. Commun.* 2013, 71, 2259–2294. <https://doi.org/10.1007/s11277-012-0935-5>
- [37] Alfian, G.; Rhee, J.; Ahn, H.; Lee, J.; Farooq, U.; Ijaz, M. F.; Syaekhoni, M. A. Integration of RFID, Wireless Sensor Networks, and Data Mining in an e-Pedigree Food Traceability System. *J. Food Eng.* 2017, 212, 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.05.008>
- [38] Potyrailo, R. A.; Nagraj, N.; Tang, Z.; Mondello, F. J.; Surman, C.; Morris, W. Battery-Free Radio Frequency Identification (RFID) Sensors for Food Quality and Safety. *J. Agric. Food Chem.* 2012, 60, 8535–8543. <https://doi.org/10.1021/jf302416y>
- [39] Zhang, H.; Yang, R.; He, Y.; Tian, G. Y.; Xu, L.; Wu, R. Identification and Characterisation of Steel Corrosion Using Passive High Frequency RFID Sensors. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 2016, 92, 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.06.041>
- [40] Azzarelli, J. M.; Mirica, K. A.; Ravnsbaek, J. B.; Swager, T. M. Wireless Gas Detection with a Smartphone via RF Communication. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2014, 111, 18162–18166. <https://doi.org/10.1073/pnas.1415403111>
- [41] Zhu, R.; Azzarelli, J. M.; Swager, T. M. Wireless Hazard Badges to Detect NerveAgent Simulants. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2016, 55, 9662–9666. <https://doi.org/10.1002/anie.201604431>
- [42] Andre, R. S.; Ngo, Q. P.; Fugikawa-Santos, L.; Correa, D. S.; Swager, T. M. Wireless Tags with Hybrid Nanomaterials for Volatile Amine Detection. *ACS Sens.* 2021, 6, 2457–2464. <https://doi.org/10.1021/acssensors.1c00812>
- [43] De Graaf, G.; Wolffenbuttel, R. F. Lock-in Amplifier Techniques for Low-Frequency Modulated Sensor Applications. In 2012 IEEE I2MTC - Proceedings of the International Instrumentation and Measurement Technology Conference, Graz, Austria; IEEE: Piscataway, NJ: 2012; pp. 1745–1749. <https://doi.org/10.1109/I2MTC.2012.6229510>

- [44] Meade, M. L. Advances in Lock-in Amplifiers. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1982, 15, 395–403. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/15/4/001>
- [45] Wang, M.; Zhu, Y.; Luo, Q.; Ge, C.; Liu, G.; Qiao, G.; Kim, E. J. Below-Room-Temperature Solution-Grown ZnO Porous Nanosheet Arrays with Ppb-Level NO₂ Sensitivity under Intermittent UV Irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 2021, 566, 150750. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150750>
- [46] Cabral, L.; Lopez-Richard, V.; Da Silva, J. L. F.; Marques, G. E.; Lima, M. P.; Onofre, Y. J.; Teodoro, M. D.; Godoy, M. P. F. Insights into the Nature of Optically Active Defects of ZnO. *J. Lumin.* 2020, 227, 117536. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117536>
- [47] Jang, Y.-W.; Kang, J.; Jo, J.-W.; Kim, Y.-H.; Kim, J.; Park, S. K. Improved Dynamic Responses of Room-Temperature Operable Field-Effect-Transistor Gas Sensors Enabled by Programmable Multi-Spectral Ultraviolet Illumination. *Sens. Actuators B Chem.* 2021, 342, 130058. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130058>
- [48] Cammi, D.; Ronning, C. Persistent Photoconductivity in ZnO Nanowires in Different Atmospheres. *Adv. Condens. Matter Phys.* 2014, 2014, 2–7. <https://doi.org/10.1155/2014/184120>
- [49] Tanguy, N. R.; Thompson, M.; Yan, N. A Review on Advances in Application of Polyaniline for Ammonia Detection. *Sens. Actuators B Chem.* 2018, 257, 1044–1064. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.008>
- [50] Zhou, C.; He, S.; Yang, H.; An, J.; Yang, L.; Yan, P.; Zhang, H. Influence of acidic type on nanostructures and electrochemical performance of polyaniline for flexible supercapacitors and improved performance based on 3D honeycomb-like nanosheet by doping HPF₆ acid. *Electrochim. Acta*, 2021, 390, 138818. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138818>