

Universidade Federal de Ouro Preto Programa de Pós-graduação em Ciências - Física de Materiais

# AJUSTE DO LIMITE DE DETECÇÃO ELÉTRICA DE COMPÓSITOS CONDUTIVOS PARA MELHORAR O DESEMPENHO DE SENSORES HÍBRIDOS

DANIEL SILVA CALHEIRO

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi

Ouro Preto Fevereiro de 2019

### DANIEL SILVA CALHEIRO

### AJUSTE DO LIMITE DE DETECÇÃO ELÉTRICA DE COMPÓSITOS CONDUTIVOS PARA MELHORAR O DESEMPENHO DE SENSORES HÍBRIDOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências com Ênfase em Física de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências com Ênfase em Física de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi

Universidade Federal de Ouro Preto Programa de Pós-graduação em Ciências - Física de Materiais Ouro Preto Fevereiro de 2019

C128a	Calheiro, Daniel Silva. Ajuste do limite de detecção elétrica de compósitos condutivos para melhorar o desempenho de sensores híbridos [manuscrito] / Daniel Silva Calheiro 2019. 115f.: il.: color; grafs; tabs.
	Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi.
	Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Departamento de Física. Programa de Pós- Graduação em Ciências. Área de Concentração: Física de Materiais.
	1. Detectores. 2. Semicondutores. 3. Nanotecnologia. 4. Filmes finos. 5. Polímeros. I. Bianchi, Rodrigo Fernando. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Titulo.
	CDU: 537.3

Catalogação: www.sisbin.ufop.br



Ministério da Educação Universidade Federal de Ouro Preto Programa de Pós-graduação em Ciências - Física de Materiais ICEB - Campus – Morro do Cruzeiro Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000 Fone: (031)3559-1669 E-mail: secretaria@fimat.ufop.br

### "Ajuste do limite de detecção elétrica de compósitos condutivos para melhorar o desempenho de sensores híbridos"

### Autor: Daniel Silva Calheiro

Dissertação defendida e aprovada, em 20 de fevereiro de 2019, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Professor Dr. Rodrigo Fernando Bianchi Universidade Federal de Ouro Preto

Professor Dr. Laurent Fredéric Gil Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria Universidade de São Paulo - Campus São Carlos

"Life isn't about waiting for the storm to pass...It's about learning to dance in the rain."

Vivian Greene

### Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado saúde, força e capacidade para continuar a cada dia.

Aos meus pais Marcelo e Rita, pelo amor, incentivo e apoio incondicional. Apesar das dificuldades nunca me deixaram desistir.

A minha irmã Débora, por ter tido paciência comigo e a todos os meus familiares que acreditam em mim.

A minha noiva Magda, por ter me auxiliado nos momentos difíceis, por não ter me deixado fraquejar na reta final e ter ficado ao meu lado sempre.

Ao meu orientador Rodrigo F. Bianchi, por ter dividido comigo seus inúmeros conhecimentos. Devido à sua paciência, suporte e disponibilidade na orientação, consegui concluir esse Mestrado.

A toda a equipe do LAPPEM, em especial aos amigos Alana, Giselle e Ludmila, pelo companheirismo, auxílio e por poder compartilhar tantos momentos de alegria.

Aos amigos do mestrado Maurício, Paulo e Wellington, pelos conhecimentos compartilhados e parceria.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudo nos dois anos do curso de mestrado. A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Ao programa FIMAT, juntamente com os professores que me acompanharam durante o mestrado e pelos ensinamentos profissionais e acadêmicos.

Por fim, obrigada a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente na minha formação.



Representação esquemática da resposta elétrica de um dispositivo flexível composto por seis sensores híbridos  $(S_1, S_2, S_3, S_4, S_5 e S_6)$  para detecção de amônia, cada qual apresentando um limite máximo de detecção de corrente elétrica, variando de 0 a 25 ppm, com passo de 5 ppm, de acordo com a relação em massa PAni/ITO.

### Resumo

As pesquisas em eletrônica híbrida têm proporcionado importantes avanços em novos materiais, dispositivos, formas de composição e estruturas desses sistemas. Contudo, controvérsias ainda existem sobre a limitação da eficiência elétrica de materiais híbridos e seus dispositivos, tais como as relações entre a estrutura, o processamento e design de materiais. Este trabalho descreve uma abordagem prática para melhorar o desempenho elétrico de um sensor de gás de amônia cujo princípio de operação baseia-se tanto nas mudanças de condutividade elétrica, como no baixo regime de percolação e na limitação de corrente elétrica dos materiais utilizando, para tanto, um sistema composto de polímero semicondutor e óxido metálico. Ênfase maior foi dada no estudo sistemático das propriedades elétricas ac dos materiais. Para tanto, o dispositivo foi fabricado a partir de filmes finos totalmente impressos de polianilina com nanopartículas óxido de estanho e índio,  $PAni_{100-x}ITO_x$  [ $0 \le x \le 50\%$  (wt/wt)], depositados sobre substrato de polietileno de alta densidade. Foi verificado que a corrente elétrica do dispositivo diminui e tende a se estabilizar à medida que a concentração de gás aumenta, enquanto o valor desse limite de corrente elétrica  $(I_L)$  depende de x, ou seja, quanto maior x, menor  $I_L$ . Observa-se também que, quando a corrente que flui pelo dispositivo é dominada pelas nanopartículas de ITO ocorre o aumento da concentração de portadores de salto, que contribui para a resposta elétrica desejada de um sensor de gás heterogêneo. Neste regime foi encontrada a dependência linear de x na concentração de amônia na faixa de 0 a 35 ppm, com limite de detecção de até 0,5 ppm e resposta razoavelmente rápida (< 1 min). Estas descobertas sugerem direções para futuras pesquisas sobre o desenvolvimento de sistemas heterogêneos nos quais uma variação de corrente elétrica é desejada para melhorar a sensibilidade e a estabilidade da produção escalável de sensores híbridos funcionais.

Palavras-chave: Sensor, semicondutores, nanotecnologia, filmes finos, polímeros.

### Abstract

Research in hybrid electronics has included advances in materials, devices and architectures. However, controversy still exists on some details which limit hybrid materials to high- performance applications, such as processing-structure-design-property relations. This paper describes a practical approach to enhancing the sensing performance of an ammonia sensor based on applications of electrical conductivity changes, percolation theory, and current limitation to a system composed of semiconducting polymer-metal oxide medium. Major emphasis was given on the systematic study of electrical properties. The device is based on fully-gravure printed polyaniline/indium-tin-oxide nanocomposites,  $PAni_{100-x}ITO_x$  [ $0 \le x \le 50\%$ ], layers on a freestanding substrate. We find that the electrical current of the device decreases and tends to limit as the gas concentration increases, and the value of this electrical current limit  $(I_L)$  depends on x, when the current that flows through the device was dominated by ITO-nanoparticles filled PAni, which increase the concentration of hopping carriers and contribute to the desired electrical response of a heterogeneous gas sensor. We find a good linear relationship between xand ammonia concentration in the 0-35 range ppm, with a detection limit and response around 0.5 ppm and 1 min, respectively. These findings suggest the directions for future research on the development of heterogeneous systems in which an electrical current variation is desired for scalable production of hybrid sensors.

Keywords: Sensor, semiconductors, nanotechnology, thin films, polymers.

# Lista de Figuras

Figura 1 –	Sensor híbrido impresso para a detecção de glicose e lactato.	2
Figura 2 –	Fluxograma dos principais assuntos abordados na introdução, começando em	
	dispositivos híbridos e chegando em problemas, passando por aplicações e	
	vantagens.	3
Figura 3 –	Fórmula estrutural do polímero <i>polipirrol.</i>	7
Figura 4 –	Ligações $\pi$ e $\sigma$ da molécula de etileno	8
Figura 5 –	Fórmula estrutural e <i>gap</i> das famílias de polímeros semicondutivos	9
Figura 6 –	Forma estrutural da polianilina.	9
Figura 7 –	Alguns exemplos de óxidos: básicos, ácidos e anfóteros	11
Figura 8 –	Experimento para determinar a condutividade dc.	14
Figura 9 –	Grandezas físicas da impedância, admitância e condutividade elétrica.	16
Figura 10 –	- Gráficos representativos. (a) impedância real e imaginária (linear-log), (b)	
-	impedância real e imaginária (log-log), (c) condutividade real e imaginária	
	(linear-log) e (d) condutividade real e imaginária (log-log).	17
Figura 11 -	- Representação Gráfica. (a) Debye ( $\alpha = 1 \text{ e } \beta = 1$ ), (b) Cole-Cole ( $\alpha \neq 1 \text{ e } \beta$	
	= 1), (c) Davidson-Cole ( $\alpha$ = 1 e $\beta \neq$ 1) e (d) Havriliak-Negami ( $\alpha \neq$ 1 e $\beta$	
	$\neq$ 1), com seus respectivos Diagramas de Argand, representados por Z''( $\omega$ )	
	vs $Z'(\omega)$ e representação em mono-log.	19
Figura 12 –	- Potencial típico descrito em um modelo de saltos. $E_{min}$ e $E_{max}$ são res-	
	pectivamente, a energia mínima e a energia máxima das barreiras a que os	
	portadores de saltos estão sujeitos.	22
Figura 13 –	- Teoria de <i>Maxweel-Garnett</i> . Onde $\epsilon_a$ é a permissividade efetiva da matriz e	
	$\epsilon_b$ é a permissividade efetiva das inclusões	24
Figura 14 –	- Curva típica de percolação.	25
Figura 15 –	- Fluxograma dos assuntos abordados no capítulo de revisão de literatura inici-	
	ando em dispositivos híbridos e finalizando em modelos fenomenológicos	
	e teóricos experimentais, passado por assuntos como, polímeros, óxidos,	
	substratos flexíveis, eletrônica impressa, medidas dc e medidas ac.	27
Figura 16 –	- Ilustração esquemática do processo de fabricação do sensor híbrido orgânico	
	- inorgânico flexível. (a) processo de impressão dos filmes finos de PAni/ITO	
	em substrato de PEAD. (b) processo de corte mecânico para a fabricação de	
	sensores individuais. (c) processo de dopagem da PAni em solução de HCL 1	
	mol durante 5 s. (d) processo de deposição dos eletrodos de prata via técnica	
	de silk-screen. (e) Sensor finalizado pronto para medida elétrica com e sem	
	a presença de amônia. (f) Foto de um sensor híbrido orgânico-inorgânico	
	totalmente impresso.	30

Figura 17 –	Esquema ilustrativo utilizando um fluxograma das etapas seguidas para a	
	obtenção dos filmes de $PAni_{100-x}ITO_x$ , iniciando na síntese química da	
	polianilina e chegando no sensor híbrido finalizado, passando pelo processo	
	de corte, dopagem e deposição dos eletrodos de prata	32
Figura 18 –	Microscópio Leica DM 4500 P. 1 - lentes oculares, 2 - lentes objetivas, 3 -	
	plataforma de microscopia, 4 - tela de ajuste, 5 - parafuso macrométrico e 6 -	
	câmera.	33
Figura 19 –	Equipamento de eletrônica impressa rotogravura marca IGT <i>Printability</i> modelo G1-5.	34
Figura 20 –	Peca da rotogravura utilizada para desenvolver os filmes híbridos de PAni-	
C	ITO. (a) cilindro de impressão gravado modelo padrão global IGT 402-153	
	e (b) representa os filmes formados pelas diferentes células dispostos no	
	cilindro de impressão.	35
Figura 21 –	Filmes de PAni-ITO fabricados utilizando a técnica de rotogravura, com	
8	diferentes concentrações de ITO e utilizando as diferentes células de 30 $\mu$ m a	
	$20 \ \mu m$ . As células utilizadas neste trabalho são as destacadas com um circulo.	
	As porcentagens apresentadas destacam os valores de x utilizados.	35
Figura 22 –	Equipamentos utilizados na fabricação dos filmes híbridos. (a) equipamento	
8	de corte e (b) faca de corte.	36
Figura 23 –	Equipamentos utilizados para medidas elétricas ac e dc dos sensores: (a)	
e	caixa de acrílico e (b) sensor de difusão eletroquímico (Instrutherm, Modelo	
	DG-200) utilizado para medidas com a presença de amônia.	37
Figura 24 –	Equipamento para medidas elétricas de sistemas com altas impedâncias da	
e	marca <i>Keithley</i> modelo 6517A.	38
Figura 25 –	Equipamento Impedanciômetro Solartron 1260 Impedance/Gain Phase Analy-	
C	ser Impedance/Gain Phase Analyser.	38
Figura 26 –	Imagem da microscopia óptica do (a) substrato de PEAD sem nenhuma	
C	deposição, (b) deposição da solução de PAni-ITO no substrato e (c) deposição	
	do par de eletrodos no filme de PAni - ITO dopado.	39
Figura 27 –	Análises da morfologia das dos filmes de $PAni_{100-x}ITO_x$ para verificar o	
	aumento da desordem com a adição de ITO. (a) MEV do filme $PAni_{100}ITO_0$ ,	
	(b) MEV do filme $PAni_{70}ITO_{30}$ e (C) MEV do filme $PAni_{50}ITO_{50}$	40
Figura 28 –	Curvas I vs V em escala linear, obtidas dos filmes (a) PAni $_{100}$ ITO <sub>0</sub> , (b)	
-	PAni <sub>90</sub> ITO <sub>10</sub> , (c) PAni <sub>80</sub> ITO <sub>20</sub> , (d) PAni <sub>70</sub> ITO <sub>30</sub> , (e) PAni <sub>60</sub> ITO <sub>40</sub> e (f)	
	PAni 50 ITO50. Todas as medidas foram realizadas utilizando os parâmetros	
	descritos anteriormente.	41
Figura 29 –	Gráfico da resistência elétrica dos filmes de PAni $_{100-x}$ ITO <sub>x</sub> dopado em	
-	função das diferentes concentrações de ITO.	43

Figura 30 –	Curva de baixa percolação dos filmes de $PAni_{100-x}ITO_x$ para x = 0, 10, 20,	
	30, 40 e 50% e ilustração esquemática da morfologia das amostras para x	
	= 10, 30 e 50%. (a) filmes de PAni <sub>100-x</sub> ITO <sub>x</sub> desdopados e (b) filmes de	
	$PAni_{100-x}ITO_x$ dopados com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	
	para os filmes com x = 0, 30 e 50%	43
Figura 31 –	Resposta elétrica dos filmes PAni $_{100-x}$ ITO <sub>x</sub> em função da concentração de	
	amônia e x em escala logarítmica	45
Figura 32 –	Resposta elétrica relativa dos filmes $PAni_{100-x}ITO_x$ em função da concentra-	
	ção de amônia e x. (a) variação de corrente elétrica normalizada inversamente,	
	$I_x$ ([NH <sub>3</sub> = 0]) / $I_x$ ([NH <sub>3</sub> ]), dos filmes de PAni-ITO exposto a diferentes	
	concentrações de amônia de 0 até 35 ppm e (b) limitação de corrente elétrica	
	$(I_L)$ para todas as amostras	47
Figura 33 –	Testes cíclicos dos filmes de PAni $_{100-x}$ ITO <sub>x</sub> para x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%	
	expostos a diferentes concentrações de amônia (0 a 35 ppm). O gráfico é um	
	teste de 8 ciclos de filmes PAni $_{100-x}$ ITO <sub>x</sub>	48
Figura 34 –	Gráficos experimentais de $Z'(f)$ e $Z''(f)$ da impedância complexa de filmes	
	de (a) PAni <sub>100</sub> ITO <sub>0</sub> , (b) PAni <sub>90</sub> ITO <sub>10</sub> , (c) PAni <sub>80</sub> ITO <sub>20</sub> , (d) PAni <sub>70</sub> ITO <sub>30</sub> , (e)	
	$PAni_{60}ITO_{40} e (f) PAni_{50}ITO_{50}$ .	49
Figura 35 –	Gráficos experimentais de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da condutividade complexa dos filmes	
-	de (a) $PAni_{100}ITO_0$ , (b) $PAni_{90}ITO_{10}$ , (c) $PAni_{80}ITO_{20}$ , (d) $PAni_{70}ITO_{30}$ , (e)	
	$PAni_{60}ITO_{40} e (f) PAni_{50}ITO_{50} \dots \dots$	50
Figura 36 –	Gráficos experimentais da impedância. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$ dos filmes híbridos	
	feitos de forma separada para uma melhor visualização.	52
Figura 37 –	Gráficos experimentais da condutividade. (a) $\sigma'(f)$ e (b) $\sigma''(f)$ dos filmes	
	híbridos feitos de forma separada para uma melhor visualização.	52
Figura 38 –	Gráficos da frequência crítica ( $f_C$ ) e impedância DC ( $Z_{dc}$ ) em função da	
	porcentagem em massa de ITO.	53
Figura 39 –	Gráficos experimentais de $Z'(f)$ vs. $Z''(f)$ com o ajuste teórico-experimental (li-	
	nha cheia). (a) PAni <sub>100</sub> ITO <sub>0</sub> , (b) PAni <sub>90</sub> ITO <sub>10</sub> , (c) PAni <sub>80</sub> ITO <sub>20</sub> , (d) PAni <sub>70</sub> ITO <sub>30</sub> ,	
	(e) $PAni_{60}ITO_{40}$ e (f) $PAni_{50}ITO_{50}$ . A seta indica o sentido no qual a frequên-	
	cia aumenta.	54
Figura 40 –	Gráfico em logaritmo dos tempos de relaxação em função da porcentagem	
	em massa de ITO	55
Figura 41 –	Gráficos experimentais de $Z'(f)$ e $Z''(f)$ da impedância complexa de filmes	
	de PAni $_{100-x}$ ITO <sub>x</sub> na presença do gás amônia, onde o subscrito 1 representa	
	$Z'(f)$ e o subscrito 2 representa $Z''(f)$ .(a) $PAni_{100}ITO_0$ , (b) $PAni_{90}ITO_{10}$ , (c)	
	$PAni_{80}ITO_{20}$ , (d) $PAni_{70}ITO_{30}$ , (e) $PAni_{60}ITO_{40}$ e (f) $PAni_{50}ITO_{50}$	56

Figura 42 –	Gráficos experimentais de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da impedância complexa de filmes	
	de PAni <sub>100-x</sub> ITO <sub>x</sub> na presença do gás amônia, onde o subscrito 1 representa	
	$\sigma'(f)$ e o subscrito 2 representa $\sigma''(f)$ .(a) PAni <sub>100</sub> ITO <sub>0</sub> , (b) PAni <sub>90</sub> ITO <sub>10</sub> , (c)	
	$PAni_{80}ITO_{20}$ , (d) $PAni_{70}ITO_{30}$ , (e) $PAni_{60}ITO_{40}$ e (f) $PAni_{50}ITO_{50}$ .	58
Figura 43 –	Gráficos experimentais de $Z'(f)$ vs. $Z''(f)$ com o ajuste teórico-experimental (li-	
	nha cheia) (a) $PAni_{100}ITO_0$ , (b) $PAni_{90}ITO_{10}$ , (c) $PAni_{80}ITO_{20}$ , (d) $PAni_{70}ITO_{30}$ ,	
	(e) $PAni_{60}ITO_{40}$ e (f) $PAni_{50}ITO_{50}$ na presença do gás amônia. A seta indica o	
	sentido no qual a frequência aumenta e a parte tracejada destaca a ocorrência	
	de ruídos para baixas frequências	60
Figura 44 –	Gráficos da impedância real pela concentração de amônia (ppm). (a) 100 Hz,	
	(b) 1000 Hz e (c) 10000 Hz	62
Figura 45 –	Gráfico da resposta elétrica dos filmes de $PAni_{100-x}ITO_x$ em função da con-	
	centração de amônia e x. (a) variação de condutividade elétrica normalizada	
	inversamente, $\sigma_x([NH_3 = 0]) / \sigma_x([NH_3])$ , dos filmes de PAni-ITO exposto	
	a diferentes concentrações de amônia de 0 até 35 ppm e (b) limitação de	
	corrente elétrica $(I_L)$ para todas as amostras estudadas	63
Figura 46 –	Desempenho de detecção de filmes de PAni $_{100-x}$ ITO <sub>x</sub> para x = 0, 10, 20,	
	30, 40 e 50 % expostos a diferentes concentrações de amônia (0 a 35 ppm).	
	O gráfico é um teste de 8 ciclos de filmes PAni $_{100-x}$ ITO <sub>x</sub> em regime de	
	corrente alternada.	64
Figura 47 –	Fluxograma dos resultados dos filmes híbridos de $PAni_{100-x}ITO_x$ , com x =	
	10, 20, 30, 40 e 50%	66
Figura 48 –	ajustes fenomenológico do filme de PAni <sub>80</sub> ITO <sub>20</sub> , com os modelos de Debye,	
	Cole-Cole, Davidson-Cole e Havriliak-Negami.	68
Figura 49 –	Parâmetros das resistências $R_1 \in R_2$ obtidos por meio dos ajustes teórico-	
	experimentais com e sem a exposição ao gás amônia dos sensores híbri-	
	dos de $PAni_{100-x}ITO_x$ , para x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%. (a) $PAni_{100}ITO_0$ ,	
	(b) PAni <sub>90</sub> ITO <sub>10</sub> , (c) PAni <sub>80</sub> ITO <sub>20</sub> , (d) PAni <sub>70</sub> ITO <sub>30</sub> , (e) PAni <sub>60</sub> ITO <sub>40</sub> e (f)	
	$PAni_{50}ITO_{50}$ expostos ao gás amônia. Por fim, (g) sensores de $PAni_{100-x}ITO_x$	
	sem exposição ao gás amônia	70
Figura 50 –	Parâmetro da capacitância $C_1$ obtidos por meio dos ajustes teórico-experimentais	
	com e sem a exposição ao gás amônia dos sensores híbridos de PAni $_{100-x}$ ITO $_x$ ,	
	para x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%. (a) sensores de $PAni_{100-x}ITO_x$ sem exposi-	
	ção ao gás amônia e (b) sensores de $PAni_{100-x}ITO_x$ com exposição ao gás	
	amônia	71
Figura 51 –	Parâmetro de desordem ( $\alpha$ ) dos filmes híbridos de PAni <sub>100-x</sub> ITO <sub>x</sub> , para x =	
	0, 10, 20, 30, 40 e 50%	71

Figura 52 –	Concentração dos portadores de salto Log $\frac{\sigma_{dc}}{ x ^n} \approx k_1 [x]^n$ como função de x <sup>1/3</sup>	
	para n = $1/3$ or $4/3$ com x variando de 0-50 % e o desvio padrão correspon-	
	dente (SD)	73
Figura 53 –	Gráficos experimentais de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da condutividade complexa dos	
	filmes de $PAni_{100-x}ITO_x$ , onde as linhas representam os ajustes teórico-	
	experimentais. (a) PAni 100ITO0, (b) PAni90ITO10, (c) PAni80ITO20, (d)	
	$PAni_{70}ITO_{30}$ , (e) $PAni_{60}ITO_{40}$ e (f) $PAni_{50}ITO_{50}$	75
Figura 54 –	Gráficos da constante dielétrica K dos filmes de PAni $_{100-x}$ ITO <sub>x</sub> para diferen-	
	tes concentrações de amônia. (a) 0 ppm, (b) 5 ppm, (c) 10 ppm, (d) 15 ppm,	
	(e) 20 ppm, (f) 25 ppm, (g) 30 ppm e (h) 35 ppm	80
Figura 55 –	Gráficos da fração volumétrica $\eta$ dos filmes de PAni <sub>100-x</sub> ITO <sub>x</sub> para x = 0, 10,	
	20, 30, 40 e 50%	81
Figura 56 –	Gráfico da condutividade das nanopartículas de ITO ( $\sigma_{ITO}$ ) dos filmes de	
	$PAni_{100-x}ITO_x \text{ com } x = 0, 10, 20, 30, 40 \text{ e } 50\%.$	82
Figura 57 –	Gráficos das condutividades da PAni ( $\sigma_{PAni}$ ) dos filmes de PAni <sub>100-x</sub> ITO <sub>x</sub>	
	para diferentes concentrações de amônia. (a) 0 ppm, (b) 5 ppm, (c) 10 ppm,	
	(d) 15 ppm, (e) 20 ppm, (f) 25 ppm, (g) 30 ppm e (h) 35 ppm	82
Figura 58 –	Fluxograma dos ajustes teóricos-experimentais apresentados	85
Figura 59 –	Desempenho elétrico e princípio de funcionamento de um novo sensor de	
	amônia híbrido de PAni - ITO. (a) comportamento da corrente elétrica dos	
	sensores, onde $x_1$ , $x_2$ , $x_3$ , $x_4$ e $x_5$ referem-se aos pontos onde ocorre a limita-	
	ção de corrente elétrica (IL) em função das diferentes concentrações de $NH_3$ .	
	(b) comportamento linear da limitação de corrente elétrica e (c) é a ilustração	
	do comportamento do sensor quando exposto ao gás amônia	87

## Lista de Tabelas

Tabela 1 –	Nomenclaturas dos filmes a base de polianilina e nanopartículas de ITO	
	depositados via técnica de rotogravura em substrato flexível de polietileno de	
	alta densidade	31
Tabela 2 –	Sensibilidade em função das diferentes frequências.	62
Tabela 3 –	Parâmetros referentes aos ajustes das curvas experimentais ac, sem a exposi-	
	ção ao gás amônia dos filmes de $PAni_{100-x}ITO_x \text{ com } x = 0, 10, 20, 30, 40 \text{ e}$	
	50%. Parâmetro de ajuste C <sub>2</sub> = 1,7 x $10^{-11}$ F	68
Tabela 4 –	Parâmetros referentes aos ajustes das curvas experimentais ac, exposto ao	
	gás amônia dos filmes de $PAni_{100-x}ITO_x$ com x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%.	
	Parâmetro de ajuste C <sub>2</sub> = 8,3 x $10^{-11}$ F	69
Tabela 5 –	Parâmetros obtidos por meio dos ajustes das curvas experimentais de condu-	
	tividade ac das amostras, a partir da Equação (37), na presença de diferentes	
	concentrações de amônia dos filmes de PAni <sub>100-x</sub> ITOx, com L = 33 $\mu$ m e x	
	= 0%	77
Tabela 6 –	Parâmetros obtidos por meio dos ajustes das curvas experimentais de condu-	
	tividade ac das amostras, a partir da Equação (37), na presença de diferentes	
	concentrações de amônia dos filmes de PAni <sub>100-x</sub> ITOx, com L = 33 $\mu$ m e x	
	= 10%	77
Tabela 7 –	Parâmetros obtidos por meio dos ajustes das curvas experimentais de condu-	
	tividade ac das amostras, a partir da Equação (37), na presença de diferentes	
	concentrações de amônia dos filmes de PAni <sub>100-x</sub> ITOx, com L = 33 $\mu$ m e x	
	= 20%	78
Tabela 8 –	Parâmetros obtidos por meio dos ajustes das curvas experimentais de condu-	
	tividade ac das amostras, a partir da Equação (37), na presença de diferentes	
	concentrações de amônia dos filmes de PAni <sub>100-x</sub> ITOx, com L = 33 $\mu$ m e x	
	= 30%	78
Tabela 9 –	Parâmetros obtidos por meio dos ajustes das curvas experimentais de condu-	
	tividade ac das amostras, a partir da Equação (37), na presença de diferentes	
	concentrações de amônia dos filmes de PAni <sub>100-x</sub> ITOx, com L = 33 $\mu$ m e x	
	= 40%.	79
Tabela 10 -	- Parâmetros obtidos por meio dos ajustes das curvas experimentais de condu-	
	tividade ac das amostras, a partir da Equação (37), na presença de diferentes	
	concentrações de amônia dos filmes de PAni <sub>100-x</sub> ITOx, com L = 33 $\mu$ m e x	
	= 50%	79

# Lista de Abreviaturas e Siglas

PAni	Polianilina		
ITO	Óxido de estanho e índio		
PEAD	Polietileno de alta densidade		
t-PA	trans-Poliacetileno		
HCl	Ácido clorídrico		
DC	Corrente contínua		
AC	Corrente alternada		
Z*	Impedância complexa		
RFEB	Barreiras de energia livres e aleatórias / Random Free Energy Barrier		
EMA	Aproximação de meio efetivo / Effective Medium Approximation		
NMP	1 – Metil - 2- Pirrolidona		
HN	Havrilliak-Negami		

## Sumário

1 – INT	RODUÇÃO	1			
1.1	Objetivo geral	3			
	1.1.1 Objetivos Específicos	3			
1.2	Descrição do trabalho	3			
2 – REV	ISÃO DE LITERATURA	5			
2.1	Dispositivos híbridos	5			
	2.1.1 Características e vantagens dos dispositivos híbridos	5			
	2.1.1.1 Características e vantagens dos dispositivos híbridos à base de				
	polímeros e nanocompósitos	6			
2.2	Polímeros	6			
	2.2.1 Propriedades eletrônicas dos polímeros	7			
	2.2.2 Polianilina (PAni)	9			
2.3	Óxidos	10			
	2.3.1 Óxidos semicondutivos nanoestruturados	11			
2.4	Substratos flexíveis				
2.5	Eletrônica impressa				
2.6	Amônia				
2.7	Medidas elétricas em corrente contínua (dc)				
2.8	Impedância complexa - $Z^*(\omega)$	15			
	2.8.1 Modelos fenomenológicos para $Z^*(\omega)$	18			
2.9	Condutividade alternada - $\sigma^*(\omega)$	19			
2.10	Modelos de condução elétrica em materiais sólidos desordenados	20			
	2.10.1 Modelo de Barreira de Energias Livres e Aleatórias (Random Free Energy				
	Barrier - RFEB ) proposto por Dyre	21			
	2.10.2 Aproximação de Meio Efetivo ( <i>Effective Medium Approximation - EMA</i> )	23			
	2.10.3 Teoria de percolação	24			
3 – MAT	FERIAIS E MÉTODOS	28			
3.1	Síntese química da polianilina	28			
3.2	Fabricação dos filmes híbridos (PAni-ITO)	29			
4 – EQU	JIPAMENTOS E MÉTODOS DE MEDIDAS	33			
4.1	Microscópio óptico	33			
4.2	Rotogravura	34			
4.3	Máquina e faca de corte	35			

4	1.4	Equipamento para medidas elétricas com e sem a presença de amônia	36			
4	1.5	Equipamento de medidas de corrente contínua (dc)	37			
4	1.6	Equipamento de medidas de condutividade elétrica em corrente alternada (ac) . 37				
5 – F	RES	ULTADOS E DISCUSSÕES	39			
5	5.1	Microscopia óptica dos filmes híbridos	39			
5	5.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40			
5	5.3	Medidas de corrente contínua (DC)	41			
		5.3.1 Medidas de corrente contínua sem a presença de amônia	41			
		5.3.2 Medidas de corrente contínua com a presença do gás amônia 4	45			
5	5.4	Medidas de corrente alternada (ac)	49			
		5.4.1 Medidas AC sem a presença de amônia	49			
		5.4.2 Medidas AC com a presença de amônia	55			
		5.4.3 Medidas AC da sensibilidade, percolação, limitação da corrente elétrica				
		e teste cíclico na presença de amônia	61			
5	5.5	Discussão parcial dos resultados	55			
6 – N	MOI	DELOS TEÓRICO EXPERIMENTAIS	67			
6	5.1	Modelo fenomenológico de Havrilliak-Negami (HN)	67			
6	5.2	Modelo de salto (hopping)	72			
6	5.3	Modelo de aproximação de meio efetivo (Effective Medium Approximation) 7	74			
6	5.4	Discussão parcial dos resultados	84			
7 – 0	CON	ICLUSÃO	86			
Refe	erên	cias	88			

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a busca por dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos de alto desempenho tem gerado competições positivas entre grupos de pesquisas e empresas ao redor do mundo [1–6]. Em especial, os materiais híbridos têm atraído cada vez mais o interesse destes grupos devido, principalmente, aos avanços recentes na área de eletrônica impressa [7–10], que tem levado, consequentemente, a aplicações potenciais, como dispositivos integrados, de baixo custo e com facilidade de processamento em larga escala, tanto em substratos autônomos e flexíveis, quanto em substratos extensíveis [11–16]. Ainda, o estudo sistemático das propriedades físicas e químicas de novos materiais e dispositivos, tais como: a resposta elétrica, a morfologia, o tamanho e a sensibilidade, têm contribuído para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas inovadoras, como, por exemplo, celulares e televisões curvas e dobráveis [17,18]. Como resultado, o estudo sistemático das propriedades elétricas de materiais híbridos, atrelados à busca de novas aplicações tecnológicas, é um tema atraente tanto do ponto de vista científico quanto comercial.

Ademais, o uso dos materiais híbridos permite desenvolver diversos tipos de dispositivos, como, por exemplo, células solares [19], sensores de hidratação [20], sensores eletroquímicos [21], supercapacitores [22] e sensores de gás [23]. Mais especificamente, na literatura também é possível encontrar diferentes tipos de sensores de gás (NO<sub>2</sub> [24], NH<sub>3</sub> [25], metano [26] e etanol [27]) que utilizam como método de medidas elétricas a corrente contínua ou alternada para quantificar os níveis de um determinado gás. Neste sentido, fica evidente que o desenvolvimento de um novo sensor à base de materiais híbridos leva, necessariamente, à escolha de materiais e técnicas de fabricação adequadas, para que, dentre outros aspectos, problemas de reprodutibilidade não levem a respostas elétricas diferentes [24–27], e assim, a instabilidade de seus dispositivos.

Não obstante, a escolha de um material ativo para um dado sensor está diretamente ligada à sensibilidade e a aplicação desejada. Outro fator importante a ser considerado é a técnica de fabricação [28]. Os pesquisadores que trabalham com dispositivos híbridos buscam propriedades como flexibilidade [29], reprodutibilidade [30] e estabilidade nas medidas elétricas [31]. Por esses motivos, utiliza-se da técnica de eletrônica impressa, que consiste na impressão dos materiais em um substrato flexível ou não, criando, assim, sensores, circuitos e eletrodos [32, 33]. Como um exemplo, destaca-se o sensor eletroquímico híbrido feito por meio dessa técnica para monitoramento da glicose e lactato utilizando a saliva [34], que também é usado como biomarcador de suor. A Figura 1 mostra a foto deste dispositivo.



Figura 1 – Sensor híbrido impresso para a detecção de glicose e lactato.

Fonte: https://www.printedelectronicsnow.com

Como resultado do desenvolvimento recente da técnica de eletrônica impressa, destaca-se que ainda é uma tarefa desafiadora desenvolver um sensor que atenda simultaneamente sua funcionalidade, *design*, capacidade de fabricação (para obter um melhor custo de fabricação) e desempenho óptico e/ou elétrico durante operação [35–40]. Esses desafios se devem, principalmente, à estabilidade elétrica, reversibilidade e sensibilidade, as quais variam de dispositivo para dispositivo e que também levam à instabilidade de suas medidas. Desse modo, torna-se importante para a área promover o estudo da influência desses efeitos e problemas, bem como eles poderiam ser evitados, para projetar dispositivos mais eficientes. [41–45] Por exemplo, há um número surpreendente de dispositivos híbridos com excelentes propriedades de detecção de gás [46–48], mas alguns autores continuam relatando baixa precisão de medidas, tornando esses sensores inadequados para detecção em tempo real [49–51]. Evidências mais recentes destacam essas limitações como um desafio de metrologia, o que tem conduzido a um desenvolvimento contínuo de novas técnicas de medição [52].

Portanto, buscando contribuir para minimizar os impactos do processamento nas variações das propriedades elétricas de sensores de gás fabricados em um mesmo lote, este trabalho teve como objetivo principal desenvolver uma abordagem prática para resolver problemas de variação na medição elétrica de um sensor de gás híbrido orgânico-inorgânico impresso e flexível. Esta abordagem é baseada no ajuste do desempenho de detecção de gás de amônia de compostos de polianilina (PAni) e nanopartículas de óxido de estanho (ITO), cuja resposta elétrica depende da condutividade elétrica da PAni sob exposição à amônia, na relação de massa PAni-ITO em baixo regime de percolação e, finalmente, da limitação de corrente elétrica do compósito PAni-ITO. A dependência entre o limite de detecção de amônia do sensor na presença de gás variando de 0 a 35 ppm é obtida ajustando o valor x nas composições de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> ( $0 \le x \le 50$ ). Em linhas gerais, este trabalho aborda desde os dispositivos híbridos até os seus problemas operacionais, passando por aplicações e vantagens, tal como ilustrado no fluxograma apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma dos principais assuntos abordados na introdução, começando em dispositivos híbridos e chegando em problemas, passando por aplicações e vantagens.



### 1.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral propor uma solução viável para solucionar problemas de instabilidade, reprodutibilidade e medição elétrica observados frequentemente em dispositivos híbridos orgânicos-inorgânicos. Para isto, foi proposto um novo método de medição baseado na limitação de corrente elétrica de um dispositivo híbrido polímero-semicondutor em função de diferentes concentrações de amônia. Ênfase maior foi dada nos estudos das propriedades elétricas ac desses sistemas.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo central deste trabalho, que é o estudo e o desenvolvimento de um sensor híbrido capaz de limitar o fluxo de corrente elétrica para diferentes concentrações de amônia, desafios científicos e tecnológicos tiveram que ser vencidos, os quais englobam o desenvolvimento de um sensor de gás, a saber:

- Estudo da estabilidade e reprodutibilidade;
- Estudo da resposta elétrica na presença de gás amônia;
- Estudo do comportamento em regimes dc e ac;
- Estudo da resposta elétrica para as diferentes composições de materiais orgânico-inorgânico.

### 1.2 Descrição do trabalho

Além deste capítulo, este trabalho foi dividido em mais outros seis. Assim, no **Capítulo 02** é apresentada uma breve revisão de literatura sobre dispositivos híbridos, polímeros, óxidos, substratos flexíveis, eletrônica impressa, gás amônia, medidas de corrente contínua, medidas de corrente alternada e modelos de condução elétrica em materiais desordenados. No **Capítulo 03**, por sua vez, são descritos os métodos utilizados para a fabricação do sensor de limitação de corrente elétrica. No **Capítulo 04** são apresentados os equipamentos utilizados para a fabricação e mensuração do sensor. No **Capítulo 05** são expressos os resultados obtidos e as discussões referentes aos mesmos. No **Capítulo 06** são apresentados os ajustes teóricos-experimentais. E para finalizar, no **Capítulo 07**, é apresentada a conclusão do trabalho.

# 2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo são apresentadas breves abordagens sobre os principais temas tratados ao longo do desenvolvimento deste projeto, a saber: dispositivos híbridos, polímeros, óxidos, substratos flexíveis, eletrônica orgânica e impressa, medidas de corrente contínua, medidas de corrente alternada e, por fim, modelos de condução elétrica em materiais sólidos desordenados.

### 2.1 Dispositivos híbridos

O crescente interesse científico e tecnológico nos últimos anos tem levado os sensores híbridos orgânico – inorgânico à aplicações inéditas e inovadoras, sobretudo, nas áreas médicas e agrícolas [53]. Tal interesse ocorre principalmente devido às vantagens e/ou oportunidades de inovação desses sistemas, onde os tradicionais dispositivos à base de semicondutores apresentam limitações de custo e processamento, como é o caso dos dispositivos híbridos não tradicionais (orgânico–inorgânico), mas que possuem vantagens como, por exemplo, baixo peso; capacidade de processamento e de fabricação de grandes áreas ativas; flexibilidade mecânica; facilidade e baixo custo de processamento, pois não requer manufaturas de alto custo; seletividade e sensibilidade [54, 55].

A seguir, são apresentadas as características e vantagens dos dispositivos híbridos.

### 2.1.1 Características e vantagens dos dispositivos híbridos

Os materiais híbridos para uso em sistemas de sensoriamento, como sensores de gases, são usualmente fabricados a partir da mistura de dois materiais com propriedades distintas e complementares [56–60]. Por exemplo, um material com boa resposta elétrica a um dado agente químico ou biológico, associado a outro, com boas propriedades mecânicas, para garantir a formação de filmes uniformes [61–64]. Neste contexto, a escolha de materiais com características únicas e que se complementam para garantir a viabilidade de uma dada pesquisa e/ou aplicação tecnológica tem se tornado cada vez mais importante na literatura e para indústria em geral [65, 66]. Ademais, a combinação de sistemas e materiais que proporcionem aplicação comercial relevante, com o pré-requisito de baixo custo [67] e estabilidade [30], é um desafio cada vez mais difícil de vencer, mas que leva a inúmeras possibilidades com o crescente leque de materiais disponíveis nos grupos de pesquisas e laboratórios.

2.1.1.1 Características e vantagens dos dispositivos híbridos à base de polímeros e nanocompósitos

Os materiais híbridos (polímero - nanocompósito) são classificados usualmente como sistemas heterogêneos e desordenados que possuem na sua composição nanocompósitos. Em geral, esses materiais são formados por uma matriz polimérica onde nanopartículas semicondutivas ou condutivas estão dispersas de formas aleatórias [30]. Sendo assim, as propriedades elétricas desses materiais estão diretamente ligadas a algumas características estruturais do mesmo, tais como: condutividade, permissividade, fração volumétrica e estrutura. Logo, para entender a maneira que as nanopartículas encontram-se no material é necessário verificar a forma de contato que existe entre a matriz polimérica e as nanopartículas. Imaginando, por exemplo, que as nanopartículas apresentam formato esférico, a relação da superfície e do volume é dada pela divisão da superfície pelo volume (S/V). Logo, quanto menor for o tamanho do material, menor será o volume e maior será o valor da razão S/V. Com isso, pode-se concluir que, quanto maior a área superficial, maior será o contato entre a matriz, o polímero e as nanopartículas. Este contato está diretamente ligado às repostas elétricas e dielétricas do compósito. Portanto, os dispositivos híbridos apresentam vantagens quando comparados com os dispositivos tradicionais, como por exemplo, flexibilidade, resistência, condutividade e estabilidade [68,69]. Essas características fazem com que o material apresente melhora nas suas características elétricas. No entanto, é necessário levar em consideração o fator resposta elétrica do material, por meio do polímero utilizado como matriz e também o nanocompósito utilizados para a fabricação do dispositivo híbrido.

### 2.2 Polímeros

Inicialmente, os estudos envolvendo as propriedades elétricas dos materiais poliméricos mostraram que os polímeros apresentavam características isolantes. Contudo, em meados de 1970, o pesquisador Hideki Shirakawa e colaboradores descobriram de forma acidental, no Instituto de Tecnologia de Tóquio, que o polímero *trans*-poliacetileno, até então considerado isolante, quando dopado com iodo passava a apresentar propriedades condutoras [70–72]. Em seguida, os pesquisadores Hideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid e Alan J. Heeger começaram a estudar mais a fundo esta nova propriedade do polímero. No início dos estudos, os pesquisadores fizeram a dopagem do *trans*-poliacetileno com iodo e observaram que a condutividade elétrica aumentou em aproximadamente 10<sup>9</sup> vezes quando comparada com o material desdopado [73]. Desde então, outros pesquisadores começaram a sintetizar e estudar outros tipos de polímeros devido à versatilidade das suas propriedades (isolante, semicondutor e condutor). Foi por volta de 1980, que as indústrias começaram a utilizar os polímeros condutores para o desenvolvimento de transistores e diodos para serem utilizados como componentes eletrônicos [74–76]. Após a descoberta da condutividade dos polímeros, o interesse nesse material aumentou consideravelmente, em especial, na parte de fabricação de sensores e dosímetros [77–80]. Das aplicações,

destacam-se os sensores biológicos e químicos [79, 81, 82]. A partir do ano 2000, os pesquisadores começaram a estudar estudos sobre sensores biológicos [81, 82], feitos da mistura de polímeros com enzimas, para a detecção de produtos químicos. Para os sensores com enzimas, os pesquisadores utilizaram uma técnica no qual colocavam as enzimas entre as camadas dos filmes poliméricos e no eletrodo. Com isso, foi possível fazer a detecção de etanol [79]. Já os sensores com polímeros biológicos, têm a função de detectar produtos químicos que são utilizados para fazer materiais explosivos [83]. Atualmente, os sensores químicos também estão sendo estudados por causa da sua versatilidade para detectar diferentes concentrações de materiais químicos. Por exemplo, pesquisadores desenvolveram um sensor químico com capacidade de detectar diferentes concentrações de água, metanol e vapor de etanol [84, 85]. Assim, percebe-se que desde a descoberta da condutividade dos polímeros, os pesquisadores conseguiram desenvolver várias aplicações diferentes para este material. Isso ocorreu devido às vantagens dos polímeros, tais como: eficiência mecânica e óptica, durabilidade e baixo custo [83]. Tais características fazem com que os produtos desenvolvidos de polímeros sejam comparados com aparelhos extremamente caros fabricados de materiais com um custo elevado [86].

#### 2.2.1 Propriedades eletrônicas dos polímeros

Os polímeros isolantes apresentam uma fórmula estrutural no qual os carbonos da sua cadeia polimérica apresentam ligações  $\sigma \in \pi$ . Desse modo, essas ligações ocorrem entre carbono e outros elementos [87]. A hibridização que ocorre neste caso é do tipo sp<sup>2</sup>, de acordo com o diagrama de Pauling. A Figura 3 mostra a cadeia do *Polipirrol*.

Figura 3 – Fórmula estrutural do polímero polipirrol.



Os polímeros que inicialmente apresentam características isolantes, podem passar por um processo de oxidação/redução da sua cadeia polimérica. Esse processo ocorre quando um material dopante, que possui as características de doar elétrons, é misturado ao polímero. Como consequência, o polímero que incialmente era isolante, torna-se condutor. Logo, os polímeros isolantes podem ser dopados e como resultado há um aumento na condutividade elétrica [88].

Outra importante classe de polímero é chamada de semicondutivos, que apresentam como característica uma fórmula estrutural contendo alternâncias de ligações simples e duplas [89]. As propriedades elétricas dos polímeros semicondutivos são oriundas da sobreposição dos orbitais  $p_z$ , que surgem devido à hibridização dos carbonos da cadeia principal (sp<sup>2</sup> + p<sub>z</sub>) [49]. A união

dos átomos de carbono da cadeia principal do polímero ocorre devido à justaposição dos orbitais híbridos sp<sup>2</sup>, que dão origem as ligações  $\sigma$  e também as  $\pi$ . A sobreposição dos orbitais p<sub>z</sub> dão origem a ligação Pi ( $\pi$ ), que possui dois tipos de orbitais: o primeiro é o  $\pi^*$ , que se refere a um orbital estendido vazio; e o segundo, é o  $\pi$ , que representa um orbital preenchido [90–92] Esses orbitais são idênticos às bandas de valência e condução dos materiais semicondutores inorgânicos, que são chamados de *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO). A diferença de energia que existe entre o HOMO e o LUMO é chamada de gap [90, 91]. Os elétrons que se encontram livres na ligação  $\pi$ , aproximam-se lateralmente para fazer uma ligação. Na Figura 4, é possível observar os dois tipos de ligações.

Figura 4 – Ligações  $\pi$  e  $\sigma$  da molécula de etileno.



Após a descoberta da condutividade nos polímeros devido a adição de um catalizador, os pesquisadores iniciaram a busca por novos polímeros que apresentassem as características de condutividade e fórmula estrutural semelhante à do *trans*-poliacetileno. Logo, foram descobertas novas classes de polímeros cujas propriedades elétricas se assemelham com a dos metais, semicondutores e supercondutores [91], como por exemplo, Polianilina (PAni), Polipirrol(PPy), Politiofeno (PTh) e Poli(p-fenileno). Na Figura 5, é possível observar as fórmulas estruturais e o *gap* de alguns polímeros semicondutivos.

Nome	Fórmulas químicas estruturais	GAP (eV)
<i>trans</i> -poliacetileno	<i>f</i> → <sub>n</sub>	1,5
polianilina		3,2
polipirrol	H, Z ,	3,1
politiofeno	K S → n	2,0
Poli(p-fenileno)	$(-\langle O \rangle -)_n$	3,0

Figura 5 – Fórmula estrutural e *gap* das famílias de polímeros semicondutivos.

#### 2.2.2 Polianilina (PAni)

A polianilina, também conhecida como PAni, é um dos polímero mais estudado, devido à sua versatilidade na preparação e também, em decorrência da sua vasta utilidade/aplicação. A PAni pertence à classe dos polímeros semicondutivos não conjugados e é constituída por monômeros de anilina. A estrutura desse polímero é constituída de imina e amina de forma alternada na cadeia polimérica, separadas por átomos de nitrogênio [93,94]. A Figura 6 mostra a estrutura da polianilina.

Figura 6 – Forma estrutural da polianilina.



A PAni, no seu estado natural, apresenta a propriedade de ser isolante. Para mudar esse estado é preciso realizar processo de dopagem. Sendo assim, pode-se utilizar HCl para dopar a PAni, esse processo faz com que alguns elétrons sejam arrancados por meio da oxidação da cadeia polimérica. Na Figura 6 é possível observar de forma subscrita os índices y e 1-y, que levam aos tipos de oxidação/redução da polianilina [93,94]. Os tipos de oxidação/redução são três:

 Quando y = 1, só vai existir a parte reduzida. Esta vai originar a Leucoesmeraldina Básica (LEB), que possui a cor amarelada como característica, e é isolante.

- Quando y = 0, só vai existir a parte oxidada. Esta vai dar origem à Pernigranilina Básica (PNB), que apresenta a cor púrpura e também é isolante.
- 3. Quando y = 0,5, vai existir uma forma parcialmente oxidada. Desse modo, origina-se a Esmeraldina, que apresenta dois tipos a salina (Pani-ES) e a básica (Pani-EB).

A PAni nos estados de oxidação/redução leucoesmeraldina e pernigranilina apresenta características de instabilidade. Porém, é estável quando encontra-se nos estados de base esmeraldina (isolante) e sal esmeraldina (condutor). Neste trabalho a PAni foi estudada no seus estados estáveis, dando um maior enfoque para o sal esmeraldina, que é também a forma mais condutora da polianilina. Além disso, a interação desse polímero com a amônia reduz drasticamente a condutividade do material, devido ao processo de desdopagem. Este é um importante efeito que possibilita a fabricação do sensor de gás, uma vez que a correlação da variação da condutividade elétrica da PAni e a exposição a NH<sub>3</sub> pode ser usada como princípio de operação de sensores de gases.

### 2.3 Óxidos

Os óxidos apresentam uma fórmula química com apenas dois elementos, sendo eles o oxigênio (obrigatório) e qualquer outro elemento da Tabela Periódica [91]. A presença do oxigênio ocorre devido à sua eletronegatividade. Os óxidos apresentam dois tipos de ligações, iônica ou covalente. O que vai determinar a ligação são os elementos ligantes do oxigênio. Na ligação covalente, os elementos ligantes podem ser da família dos ametais e na ligação iônica os elementos são da família dos alcalinos ou alcalinos terrosos. Existem vários tipos diferentes de óxidos que são classificados da seguinte forma: os óxidos ácidos, que apresentam um material ametal ligado ao oxigênio; os óxidos bases, que possuem um elemento da família dos alcalinos ou alcalinos terrosos ligados ao oxigênio; e por último, os óxidos neutros, que apresentam a característica de serem inertes na presença de ácidos, bases e água [91]. Alguns exemplos de óxidos encontram-se ilustrados na Figura 7.

Há muitos anos [95–98] pesquisadores vêm estudando vários tipos diferentes de óxidos cerâmicos, tais como,  $IrO_2$  (óxido de irídio),  $TiO_2$  (dióxido de titânio),  $CeO_2$  (óxido de cério) e SiO<sub>2</sub> (dióxido de silício). Esses óxidos são utilizados para alguma finalidade específica, como por exemplo:  $IrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ , são usados para melhorar o desempenho de filmes. Já o SiO<sub>2</sub> é utilizado em microchips com a finalidade de aumentar a velocidade de processamento dos computadores [91].



Figura 7 – Alguns exemplos de óxidos: básicos, ácidos e anfóteros.

Fonte: ROCHA, J (2016).

#### 2.3.1 Oxidos semicondutivos nanoestruturados

Desde sua descoberta, os materiais semicondutivos nanoestruturados vêm sendo utilizados pela indústria, em especial na área de óptica e eletrônica. Esses materiais são sólidos e quando se encontram próximo a temperatura do zero absoluto, os seus elétrons preenchem todos os estados disponíveis na banda de valência. Esses óxidos apresentam um tamanho extremamente pequeno, característica essa que proporciona a manipulação desse material pelos pesquisadores, como por exemplo, a criação de defeitos para variar o tipo de condutividade em determinadas regiões do material [99]. O dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) é semicondutivo, nanoestruturado e apresenta um *gap* de 3,4 eV, o que permite que ele seja amplamente estudado e aplicado em determinadas áreas da indústria. Pesquisas recentes ainda mostram a utilização desse material para o desenvolvimento de sensores de gases [35].

Algumas áreas de eletrônica utilizam material cerâmico mais avançado para melhorar a qualidade/eficiência dos produtos, por exemplo, processadores, transistores, capacitores e outros [100, 101]. Tal como o ITO, comumente utilizado devido à sua ampla aplicabilidade [99]. Em adição, o ITO na forma de nanopartículas pode ser utilizado na fabricação de detectores de ultravioleta, *lasers* e sensores [91]. Ademais, as nanopartículas de ITO apresentam outras características, tais como: baixa absorção óptica, alta condutividade elétrica, e ainda, por meio da criação de contornos de grão e outros defeitos, é possível obter um sistema que apresente a condutividade ajustável [102], [103]. Dessa forma, devido às características que as nanopartículas de ITO apresentam. Esse material pode ser utilizado juntamente com um polímero formando um sistema híbrido, como já foi apresentado no início desse capítulo, para aplicações em dispositivos eletrônicos emissores de luz poliméricos, sensores químicos e bioquímicos. Desse modo, é importante descrever as principais características e propriedades da matriz polimérica flexível no qual o sistema híbrido será depositado, assim como, a técnica de fabricação utilizada ao longo deste trabalho.

### 2.4 Substratos flexíveis

Recentemente, devido ao interesse na área de eletrônica impressa, o desenvolvimento científico e tecnológico dos substratos com propriedades flexíveis tornou-se objeto de estudo de diferentes grupos de pesquisas e empresas ao redor do mundo. [104–106]. Um exemplo da aplicação desses substratos está na fabricação de diodos orgânicos emissores de luz (no inglês Organic Light-Emitting Diode – OLED). No entanto existem vários tipos de substratos flexíveis, tais como: vidro ultrafino, diferentes tipos de polímeros e papel [107]. No entanto a utilização desses materiais depende exclusivamente das aplicações que serão dadas aos dispositivos desenvolvidos. Utilizando os materiais poliméricos é possível desenvolver vários produtos para diferentes aplicações, [108, 109], tais como: sensores de gás, sensores vestíveis, fotodetectores [110], células fotovoltaicas e outros.

Os materiais poliméricos também têm atraído a atenção de pesquisadores da área de materiais. Em especial nos últimos anos esses pesquisadores vêm utilizando substratos de polietileno de alta densidade (PEAD) para deferentes tipos de aplicações como, por exemplo, proteção marítima de corrosão, para estudos de bactérias e dispositivos de detecção de gás híbridos [111–113]. A utilização desse material ocorre devido às suas características de impermeabilidade, resistência a chamas, flexibilidade e leveza [114]. A impermeabilidade desse material é de extrema importância para a aplicação nesse trabalho, pois os sensores fabricados à base de PEAD poderão entrar em contato com a água sem que as medidas sejam comprometidas e o sensor degradado. A flexibilidade também é importante, para não haver risco de o produto se romper, já que o mesmo é flexível, o que acaba aumentando a qualidade do sensor híbrido desenvolvido nesse substrato. Os sensores híbridos flexíveis à base de PEAD foram fabricados por meio da técnica de eletrônica impressa.

### 2.5 Eletrônica impressa

A técnica de eletrônica impressa é constituída por vários métodos de impressão diferentes, impressão a tela (*screen printing*), flexografia (*flexografy*), rotogravura (*gravure*), litografia (*litho-graphy*) e jato de tinta (*inkjet*). Para o presente estudo o método utilizado foi o de rotogravura, que consiste na impressão por meio da transferência de fluido (material orgânico e inorgânico) para o substrato e compressão do substrato com o disco de impressão gravado. O resultado final é um filme fino.

Nos últimos anos, os pesquisadores vêm desenvolvendo dispositivos híbridos de alta sensibilidade e desempenho utilizando o método de eletrônica impressa [115, 116]. Um exemplo de dispositivo feito por meio de uma das técnicas de eletrônica impressa (rotogravura) é um

biosensor não invasivo para a detecção de íons, metabólitos, metais pesados e outras pequenas moléculas em biofluidos não invasivos, incluindo sensores para monitoramento de transpiração in situ em tempo real durante o exercício físico. A técnica de rotogravura também permite a fabricação de dispositivos em larga escala e de baixo custo [117]. Os dispositivos híbridos fabricados pela técnica de rotogravura passaram por estudos elétricos com e sem a presença do gás amônia para verificar a resposta elétrica. Desse modo, é apresentado um breve resumo sobre o gás amônia.

### 2.6 Amônia

Como descrito no item 2.2. a polianilina é sensível a ácidos e bases tendo, assim, sua condutividade elétrica alterada reversivelmente de isolante a metal, passando por valores de semicondutor, quando exposta a um gás ou líquido. Logo, torna-se um material potencial para o desenvolvimento de sensores. Em particular, a amônia é um agente que potencializa o uso proposto. Neste caso, a amônia é um gás (NH<sub>3</sub>) que apresenta um odor forte e é incolor à temperatura ambiente [118]. Na indústria, esse gás é utilizado para aplicações como refrigeração de sistemas industriais, produção de fertilizante e refinamento de petróleo [119]. Esse gás também pode ser encontrado de forma natural em alguns locais, como por exemplo, em biotérios e criadouros avícolas e suínos. A falta de limpeza dos excrementos dos locais pode expor tanto os animais quanto os trabalhadores desses locais a níveis elevados de amônia. Atualmente, o Ministério do Meio Ambiente determina que a faixa de exposição para pessoas deve estar entre 20-25 ppm (partes por milhão) [120].

O gás amônia pode causar vários danos à saúde das pessoas, os quais podem ser citados: intoxicação, asfixia, queimaduras das vias aéreas e até mesmo a morte. Os efeitos da amônia nos animais variam de acordo com o nível de exposição. Desse modo, quando o valor for próximo de 25 ppm, as aves podem perder até 90 g de carne, e quando os níveis chegam em 50 ppm, a perda é em média de 250 g de carne, podendo levar à morte desses animais [121]. Desse modo, os dispositivos híbridos flexíveis e impressos podem apresentar diferentes comportamentos de limitação de corrente elétrica na presença do gás amônia devido à adição de nanopartículas de ITO. Assim, para verificar esses comportamentos na polianilina, por exemplo, é necessário estudar os sensores em regime de corrente contínua e corrente alternada.

### 2.7 Medidas elétricas em corrente contínua (dc)

Os mecanismos de injeção, o funcionamento elétrico e de transportes de cargas em materiais de filmes finos podem ser quantificados por meio do comportamento da corrente contínua (I) desse material em função da tensão (V) aplicada. A Figura 8 mostra a forma estrutural de um dispositivo contendo uma camada fina (L) entre dois eletrodos (T e T1) que

podem ou não ser do mesmo material. A condutividade é representada por  $\sigma$ , a permissividade dielétrica por ( $\epsilon$ ) e o campo elétrico por ( $\vec{E}$ )



Figura 8 – Experimento para determinar a condutividade dc.

Por meio dos parâmetros relacionados as propriedades elétricas ( $\sigma \in \epsilon$ ), os parâmetros geométricos (A e L) e dos parâmetros de medidas (V e I) apresentados na Figura 8, é possível escrever a densidade de corrente (j = I/A) que atravessa o dispositivo. Equação (1) [92], [122]:

$$\vec{j} = \sigma.\vec{E} \tag{1}$$

A Equação (1) para valores de  $\sigma$  constante é conhecida como Lei de Ohm para o regime cuja condutividade é definida em função do campo elétrico uniforme. Assim, temos E =  $\frac{V}{L}$ , onde: L é a largura da camada e V é a diferença de potencial aplicada. A corrente elétrica está na direção da aplicação do campo elétrico.

Quando ao menos um dos eletrodos (T ou T1) apresenta característica neutra, a condutividade do material poderá ser representado pela equação abaixo [122], [92]:

$$\sigma = \eta.\mu_0.e\tag{2}$$

Considerando que há um equilíbrio termodinâmico no material estudado, pode-se afirmar que  $\eta$  é a densidade dos portadores de cargas livres e  $\mu_0$  é a mobilidade dos portadores de cargas livre. Caso haja uma dependência linear entre o campo elétrico (tensão ou voltagem) e a corrente elétrica, conclui-se que o material possui um comportamento ôhmico devido à sua linearidade. E caso haja dependência linear, temos que  $\sigma$  apresenta característica constante e a densidade de corrente é diretamente proporcional ao campo elétrico aplicado na amostra. Quando o material é ôhmico, a equação 2.3 pode ser aproximada para [122], [92]:

$$V = R.I \Rightarrow I = \frac{V}{R} \tag{3}$$

### 2.8 Impedância complexa - $Z^*(\omega)$

Neste item é discutido primeiramente sobre os aspectos das medidas de espectroscopia de impedância e por fim, sobre os modelos fenomenológicos obtidos por meio da impedância complexa.

A medida de corrente alternada é feita utilizando a técnica de espectroscopia de impedância (Z\*). Essa técnica consiste em uma grandeza física que tem a finalidade de medir a capacidade de um dispositivo apresentar oposição à passagem de corrente elétrica. Quando se aplica em um material uma corrente alternada que varia de forma senoidal com o tempo (Eq. 4), o resultado obtido da corrente elétrica é mostrada na equação (Eq. 5), onde:  $\theta$  é diferença de fase que existe entre a corrente elétrica e a tensão aplicada,  $\omega$  é a frequência angular dada por  $\omega = 2\pi f$  e o índice m representa máximo [122], [92].

$$V(t) = V_m[\cos\omega.t + isen\omega.t] = V_m e^{i\omega.t}$$
(4)

$$I(t) = I_m[\cos\left(\omega t + \theta\right) + isen(\omega t + \theta)] = I_m e^{i(\omega t + \theta)}$$
(5)

Desse modo, é possível determinar a impedância do sistema, que consiste na razão entre a tensão e a corrente elétrica aplicada no material Equação (6):

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{v_m}{I_m} \cdot e^{-i\theta}$$
(6)

Em materiais que apresentam características resistivas, a impedância pode ser aproximada apenas para a resistência elétrica (R) do material em estudo. Reescrevendo a equação 2.6 em função da frequência angular  $\omega$  do campo elétrico aplicado, temos [122], [92]:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \tag{7}$$

onde,

$$Z'(\omega) = Re[Z^*(\omega)] = ||Z(\omega)|| \cdot \cos\theta$$
(8)

$$Z''(\omega) = I_m[Z^*(\omega)] = ||Z(\omega)||\sin\theta$$
(9)

Assim, Z' ( $\omega$ ) representa a parte real do material e Z''( $\omega$ ) a parte imaginária. Cada material possui uma frequência de oscilação do campo elétrico específica, portanto, cada um responde de forma diferenciada. Com isso, a espectroscopia de impedância pode mostrar as características físicas que estão ligadas aos processos de relaxação do material, como por exemplo, diferenças

nas fases estruturais, a polarização, os processos de transportes iônicos e eletrônicos. Com mais alguns parâmetros da amostra estudada (área dos eletrodos e espessura dos filmes), pode-se determinar também outras grandezas físicas do material, conforme apresentado na Figura 9.

Função Complexa	Símbolo	Componente Real	Componente Imaginária
Impedância	<b>Ζ*</b> (ω)	Ζ'(ω)	Ζ"(ω)
Admitância	Υ*(ω)	$Y'(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{Z'(\omega)^{2} + Z''(\omega)^{2}}$	$Y'(\omega) = \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2}$
Condutância	σ*(ω)	$\sigma'(\omega) = \frac{l}{A} Y'(\omega)$	$\sigma''(\omega) = \frac{l}{A} Y''(\omega)$

Figura	9 –	Grandezas	físicas	da ir	npedância.	admitância	e conduti	vidade	elétrica
i iguiu	/	OrunaeLus	insteas	uu II.	iipeaaneia,	uummunonu	e condud	viauue	cictica

Cada uma dessas grandezas possui uma curva típica que as representa. A Figura 10 mostra exemplos de gráficos de impedância e condutividade. Os gráficos log-log são os mais encontrados na literatura, pois facilitam a interpretação do leitor. Na impedância, o ponto onde a componente real ( $z'(\omega)$ ) se cruza com a componente imaginária ( $z''(\omega)$ ) é chamado de frequência crítica -  $f_C$  ( $\omega = 2.\pi.f_C$ ). Ao conhecer o valor da frequência crítica, é possível determinar o tempo de relaxação  $\tau_0 = \frac{1}{f_C}$  do material estudado. Para maiores frequências, a componente imaginária predomina, e para menores frequências, a componente real predomina. Em adição, para os resultados encontrados é necessário determinar o modelo fenomenológico que os representa.

Figura 10 – Gráficos representativos. (a) impedância real e imaginária (linear-log), (b) impedância real e imaginária (log-log), (c) condutividade real e imaginária (linear-log) e (d) condutividade real e imaginária (log-log).



A análise mais utilizada para avaliar os resultados experimentais oriundos das medidas de impedância complexa é a de circuito equivalente com elementos capacitivos e resistivos. Cada um dos elementos tem uma contribuição diferente no modelo, por exemplo, o capacitor representa a parte dielétrica do material (as cargas ligadas), enquanto que, o resistor representa o processo de condução do material (movimento das cargas livres). Os materiais sólidos desordenados, na maioria das vezes, são representados pelo circuito em paralelo, pois dependendo da frequência de oscilação aplicada, o transporte de cargas livres e ligadas podem ocorrer de forma simultânea e também com maior ou menor predominância de uma ou outra. A representação do circuito resistor capacitor (RC) paralelo por meio da impedância complexa pode ser escrita pela Equação (10) [92, 122]:

$$\frac{1}{Z_{eq}^{*}(\omega)} = \frac{1}{Z_{R}^{*}(\omega)} + \frac{1}{Z_{C}^{*}(\omega)}$$
(10)

onde,  $Z^*_C(\omega)$  =  $\frac{-i}{\omega.C}$  e representa a reatância capacitiva do sistema estudado e  $Z^*_R$  = R é a

impedância reativa do sistema. Substituindo esses valores na Equação (10), temos: [92, 122]:

$$\frac{1}{Z_{eq}^*(\omega)} = \frac{1}{R} + i\omega.C = \frac{1 + i\omega.RC}{R}$$
(11)

Multiplicando a Equação (11) pelo complexo conjugado dela e relacionando às componentes real e imaginária, temos [92, 122]:

$$Z_{eq}^{*}(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega.RC} \cdot \frac{1 - i\omega.RC}{1 - i\omega.RC} = \frac{R}{1 + (i\omega.RC)^{2}} - \frac{i\omega.R^{2}C}{1 + (i\omega.RC)^{2}}$$
(12)

#### 2.8.1 Modelos fenomenológicos para $Z^*(\omega)$

Como já foi dito anteriormente, o tempo de relaxação pode ser determinado por meio da frequência crítica do sistema. No caso do modelo baseado no RC em paralelo, o resultado da polarização do campo elétrico desse tipo de material apresenta apenas um tempo de relaxação por tratar-se um sistema ordenado. Entretanto, para os sistemas sólidos desordenados, no caso de sistemas híbridos, por exemplo, PAni/ITO, o tempo de relaxação não é uniforme, devido à heterogeneidade na estrutura do material híbrido. Isso causa a variação da permissividade elétrica e resistividade elétrica ponto a ponto ao longo de todo volume ou interface PAni/ITO – Eletrodo e PAni/ITO.

Dessa maneira, utiliza-se uma aproximação proposta pela equação de Havriliak-Negami para descrever a impedância dos sólidos desordenados. Essa equação possui fundamentos em uma distribuição não uniforme de tempos de relaxação, conforme descrita na Equação (13) [92], [122]:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{[1 + (i\omega.RC)^{\alpha}]^{\beta}}$$
(13)

Assim,  $\alpha$  e  $\beta$  representam parâmetros relacionados à distribuição de tempos de relaxação do material, que por sua vez, estão associado ao parâmetro de desordem do sistema e possuem uma variação entre zero e um [123], [124], [90]. A equação de Havriliak-Negami é a representação mais geral das distribuições não uniformes do tempo de relaxação e possui o  $\alpha \neq 1$  e  $\beta \neq 1$ . A partir da Equação (13), outros modelos surgiram, são eles: Modelo de Debye  $\alpha = 1$  e  $\beta = 1$ , que possui apenas um tempo de relaxação; Cole-Cole  $\alpha \neq 1$  e  $\beta = 1$ , onde ocorre uma distribuição simétrica do tipo gaussiana; e Davidson-Cole  $\alpha = 1$  e  $\beta \neq 1$ , em que a distribuição é assimétrica semelhante a uma lorentziana em torno de  $\tau_0$  [90], [125]. Na Figura 11, é possível observar a impedância real e imaginária, bem como o Argand para cada modelo acima citado. Assim, sistemas híbridos apresentam comportamento desordenado e se encaixam perfeitamente no modelo RC, podendo assim apresentar um dos quatro modelos descritos.
Figura 11 – Representação Gráfica. (a) Debye ( $\alpha = 1 e \beta = 1$ ), (b) Cole-Cole ( $\alpha \neq 1 e \beta = 1$ ), (c) Davidson-Cole ( $\alpha = 1 e \beta \neq 1$ ) e (d) Havriliak-Negami ( $\alpha \neq 1 e \beta \neq 1$ ), com seus respectivos Diagramas de Argand, representados por Z''( $\omega$ ) vs Z'( $\omega$ ) e representação em mono-log.



### 2.9 Condutividade alternada - $\sigma^*(\omega)$

Neste item apresentam-se os cálculos utilizados para obter a condutividade alternada de sistemas, no qual foram submetidos a análises elétricas via técnica de espectroscopia de impedância.

Utilizando as informações da Figura 9, é possível determinar a condutividade do sistema em função dos parâmetros mostrados [92, 122].

$$\sigma^*(\omega) = \frac{1}{Z_{eq}^*(\omega)} \cdot \frac{L}{A} = \frac{L}{RA} + i\omega \cdot C\frac{L}{A}$$
(14)

A condutividade complexa total do sistema é representada por  $\frac{1}{Z_{eq}^*(\omega)} \cdot \frac{L}{A}$ . Já as cargas ligadas (dielétrico) são representadas por  $C\frac{L}{A}$  e as cargas livres são representadas por  $\frac{L}{RA}$ . Desse

modo, é possível obter a seguinte equação [92, 122]:

$$\sigma_T^*(\omega) = \sigma_C^*(\omega) + i\omega\epsilon^*(\omega) \tag{15}$$

Assim,  $\epsilon^*(\omega) = C \frac{L}{A}$  e representa a permissividade do meio. Em adição, pode-se afirmar que a equação acima está de acordo com a Equação de Maxwell, que descreve a corrente elétrica total de um material [92, 122].

$$\vec{j} = \sigma^*(\omega).\vec{E} + \epsilon^*(\omega).\frac{\partial \vec{E}(\omega)}{\partial t}$$
(16)

Onde,  $\vec{j}$  corresponde à densidade de corrente, que representa soma dos processos de condução e dielétricos. Levando em consideração que o campo elétrico oscila no tempo temos a seguinte relação:  $\vec{E} = \vec{E}_m \cdot e^{i\omega \cdot t}$ , onde,  $\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = i\omega \vec{E}$ . Substituindo essas considerações na Equação (16), temos [92, 122]:

$$\vec{j} = \sigma^*(\omega).\vec{E} + i\omega\epsilon^*(\omega).\vec{E}(\omega) \tag{17}$$

ou

$$\vec{j} = \sigma_T^*(\omega).\vec{E}(\omega) \tag{18}$$

Desse modo, $\epsilon^*(\omega)$  é a permissividade complexa do sistema,  $\sigma_C^*(\omega)$  representa a condutividade dos processos de condução e  $\sigma_T^*(\omega)$  é a condutividade alternada total. Diante do que foi demonstrado, pode-se observar que a técnica de espectroscopia de impedância é uma excelente ferramenta para descrever o comportamento dos materiais.

## 2.10 Modelos de condução elétrica em materiais sólidos desordenados

Neste item apresentam-se os detalhes das abordagens dos modelos teórico-experimentais macroscópicos da condutividade elétrica dos materiais híbridos representados pelos modelos de barreiras de energias livres e aleatórias e aproximação média efetiva.

Após o trabalho de Geballe e Pollak em 1961 [126], houve um crescente interesse por parte dos pesquisadores em estudar o comportamento da condutividade elétrica em função da frequência (f) do campo aplicado em materiais desordenados. Os estudos iniciais foram feitos em silício cristalino dopado e observou-se que a componente real da condutividade obedecia a seguinte lei com s aproximadamente igual a 0.8 (s  $\approx$  0.8) :

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^s \tag{19}$$

onde s representa o parâmetro de salto. A partir dessa descoberta, inúmeros trabalhos envolvendo sistemas desordenados mostraram que esse tipo de sistema possui comportamento semelhante em faixas de frequências definidas, de forma que, para altos valores de frequência angular ( $\omega$ ), o patamar apresenta tendência a aumentar [123, 126, 127].

Existem dois processos físicos que regem o mecanismo microscópico de condução nos sistemas sólidos desordenados, são esses: (i) saltos (*hopping*) e (ii) tunelamento quântico assistido por fônons. Por meio da análise do comportamento de s é possível obter a exata natureza dos mecanismos de condução de transportes de portadores de carga. A seguir, apresenta-se de forma breve os principais modelos que descrevem o comportamento do mecanismo de salto dos portadores de carga em materiais poliméricos do tipo sólidos desordenados.

### 2.10.1 Modelo de Barreira de Energias Livres e Aleatórias (*Random Free* Energy Barrier - RFEB ) proposto por Dyre

O processo de condução dos portadores de cargas em materiais sólidos desordenados pode ser descrito por meio da teoria de saltos (*hopping*) entre estados localizados. O termo *hopping* está relacionado com o deslocamento de uma carga de uma posição inicial para outro sítio próximo a ela [128]. Um dos modelos que aborda sobre esse mecanismo e que é visto como o principal modelo de saltos existente na literatura é o modelo de Barreiras de Energia Livres e Aleatórias (conhecido em inglês como: Random Free Energy Barrier Model – RFEB), proposto no final da década de 1980 por Dyre J.C. [128, 129]. Dyre desenvolveu esse modelo levando em consideração a desordem do meio por meio de uma distribuição aleatória de barreiras de energia uniformes e continuamente distribuídas por todo o volume do material, com valores situados entre um valor mínimo ( $E_{min}$ ) e um valor máximo ( $E_{max}$ ) [128–130]. Assim, o modelo RFEB prevê o comportamento quase-universal da condutividade ac, conforme a Equação (19) com s  $\approx$ 0.8.

Desse modo, a frequência de salto dos portadores está diretamente ligadas às energias mínimas e máximas das barreiras, ou seja, quanto maior a barreira, menor é a frequência com que os portadores conseguirão saltá-las. Assim, há um tempo para o portador de cargas transpor estas barreiras ( $\tau$  - tempo de espera), o qual está ligado com a energia de ativação térmica, representada pela equação de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{-E}{kT}} \tag{20}$$

Onde, E representa a energia  $(E_{min} \le E \le E_{max})$  e  $\tau_0$  um fator de frequência que depende da distância média r entre os sítios de salto. Portanto, a frequência de salto dos portadores está relacionada aos valores de energias mínima e máxima das barreiras. A Figura 12 mostra por meio de uma ilustração unidimensional um típico potencial descrito pelo modelo RFEB.

Figura 12 – Potencial típico descrito em um modelo de saltos.  $E_{min}$  e  $E_{max}$  são respectivamente, a energia mínima e a energia máxima das barreiras a que os portadores de saltos estão sujeitos.



Dyre utilizou abordagens estatísticas para obtenção do RFEB, são essas abordagens: Teoria do Passeio ao Acaso Contínuo no Tempo e Teoria do Campo Médio [128], [130]. No entanto, outros pesquisadores [131] utilizaram outra abordagem baseada no transporte estocástico de salto de portadores de carga em sistemas tipicamente resistivos-capacitivos. Ambos os resultados resultam na Equação (21):

$$\sigma_D^*(\omega) = \frac{\frac{\omega}{\gamma'_{min}} \sigma_{0D} i}{\ln\left(\frac{1+\frac{\omega.i}{\gamma'_{min}}}{1+\frac{\omega.i}{\gamma'_{max}}}\right)} - \frac{\omega.\sigma_{0D} i}{\gamma'_{min}.\ln\left(\frac{\gamma'_{max}}{\gamma'_{min}}\right)}$$
(21)

Onde,  $\gamma'_{max}$  é a frequência angular máxima dada por  $\gamma'_{max} = \gamma_0 e^{\frac{-E_{min}}{kT}}$  e  $\gamma'_{min}$  é a frequência angular mínima dada dor  $\gamma'_{min} = \gamma_0 e^{\frac{-E_{max}}{kT}}$  sigma zero é a condutividade do material quando a frequência tende a zero. Todos esses parâmetros podem ser obtidos das curvas experimentais de  $\log[\sigma'_{0D}(\omega)]$  e  $\log[\sigma''_{0D}(\omega)]$  vs.  $\log(\omega)$ 

Considerando que, o valor de  $\gamma'_{max}$  é muito maior do que o valor máximo de frequência alcançado pelos equipamentos, a Equação (21) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\sigma_D^*(\omega) = \sigma_{0D} \left( \frac{\frac{\omega \cdot i}{\gamma'_{min}}}{\ln\left(1 + \frac{\omega \cdot i}{\gamma'_{min}}\right)} \right)$$
(22)

Tendo em vista que nesta dissertação o sistema trabalhado é híbrido  $PAni_{100-x}ITO_x$ , optou-se por estudar as propriedades elétricas desse sistema em função das características e propriedades apresentadas por seus constituintes utilizando-se a aproximação média efetiva ou teoria do meio efetivo (conhecido em inglês como: Effective Medium Approximation - EMA), a qual será descrita no item a seguir [91].

# 2.10.2 Aproximação de Meio Efetivo (*Effective Medium Approximation - EMA*)

Diversas áreas de pesquisa têm utilizado o EMA para estudar as propriedades efetivas de materiais híbridos em relação às propriedades/características apresentadas por seus constituintes. Isto ocorre devido à capacidade do teorema de avaliar as propriedades elétricas e dielétricas de uma vasta gama de materiais híbridos [132–134]. Atualmente o EMA tem sido aplicado em diferentes estudos como, por exemplo: quantificação da condutividade de nanofluidos de grafeno [132], quantificação da rugosidade de estruturas sólidas [133], sistemas ópticos [134] e análises das propriedades de nanocompósitos.

No entanto, o maior objetivo/aplicabilidade da teoria EMA é a quantificação das propriedades dos compósitos do sistema híbrido em função das propriedades de seus constituintes. Para isso, existem diversas expressões matemáticas utilizadas para analisar a condutividade e a permissividade efetiva de materiais compósitos. Porém, a expressão matemática mais conhecida e utilizada é a Clausius Mossotti [135–137].

Assim, quando um material híbrido possui duas fases "a" e "b" com concentrações próximas, ou seja, não é possível distinguir com clareza qual fase é o meio hospedeiro, utiliza-se a seguinte equação para esse sistema [138]:

$$f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_b - y\epsilon} + (1 - f_a) \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + y\epsilon} = 0$$
(23)

onde,  $(1 - f_a) = f_b$ , a permissividade dos constituintes "a" e "b" são representadas por  $\epsilon_a$  e  $\epsilon_b$  respectivamente e a permissividade do meio é dada por  $\epsilon$ , enquanto  $f_a$  e  $f_b$  representam as frações volumétricas das fases e y representa o formato que as inclusões apresentam. Desse modo, considerando que a fase "a" é a hospedeira e a fase "b" é a diluída, ou seja, a fase que representa as inclusões. Pode-se admitir que a fase "b" apresenta pequenas inclusões esféricas, mas possui sua própria permissividade elétrica no meio hospedeiro o valor de y é 2 (y = 2). Portanto, a equação pode ser reescrita da seguinte forma [138]:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_a}{\epsilon - 2\epsilon_a} = f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_a}{\epsilon_b - 2\epsilon_a} \tag{24}$$

Em adição, sistemas híbridos que apresentam baixas inclusões na matriz polimérica de concentrações esféricas de nanopartículas, a equação de essa é a equação de Clausius Mossotti pode ser reescrita para um sistema desordenado, cujas propriedades elétricas são representadas por grandezas num plano complexo. Assim, reescrevendo a Equação (25):

$$\left(\frac{\epsilon_e^* - \epsilon_a^*}{\epsilon_e^* + 2\epsilon_a^*}\right) = f_b \left(\frac{\epsilon_e^* - \epsilon_b^*}{\epsilon_e^* + 2\epsilon_b^*}\right)$$
(25)

essa é a equação de Clausius Mossotti para valores de  $\epsilon$  diferentes do vácuo [135–137]. Onde  $\epsilon_e^*$ é a permissividade efetiva complexa do nanocompósito e  $\epsilon_a^*$  é a permissividade efetiva complexa da matriz e  $\epsilon_b^*$  é a permissividade efetiva complexa das inclusões [57], [137], [139].

A Figura 13 elucida a teoria de *Maxweel-Garnett*. Essa teoria possui permissividade elétrica própria, já que a fase diluída "b" está dispersa no meio hospedeiro "a".

Figura 13 – Teoria de *Maxweel-Garnett*. Onde  $\epsilon_a$  é a permissividade efetiva da matriz e  $\epsilon_b$  é a permissividade efetiva das inclusões.



Maxwell-Garnett

Fonte: GONÇALVES, G.E (2013).

### 2.10.3 Teoria de percolação

Em 1957, o matemático J. M. Hammersley desenvolveu a teoria de percolação [140], que consiste no deslocamento de um determinado fluido através de um meio no qual há caminhos conectados [57], [140]. Porém, essa teoria não ficou exclusiva para a área de fluidos. Alguns anos depois, essa teoria foi aplicada para descrever algumas propriedades, tais como a cinemática dos materiais coloidais e poliméricos [57], [140].

A teoria de percolação pertence à classe de fenômenos denominados críticos. Sua característica é a presença de pontos críticos (mudança brusca em certas propriedades). Os sistemas híbridos fazem parte dessa teoria devido à presença de caminhos condutores ou isolantes no material desenvolvido. O limiar de percolação começa a ocorrer quando a concentração de partículas condutoras chega a uma dada concentração, essa concentração depende do material que está sendo utilizado. Inicialmente, as partículas condutoras se encontravam espalhadas no material, porém, com o aumento da concentração começa haver o surgimento de caminhos condutores e o material passa a ser totalmente condutivo. De acordo com [141], a geometria do material influencia nos valores das partículas condutoras. Para sistemas tridimensionais o valor é 0,25 e para sistemas bidimensionais o valor é 0,5. A Figura 14 mostra um gráfico típico de percolação em matriz polimérica isolante, onde as regiões A e C representam um aumento pequeno na condutividade e a região B um aumento significativo da condutividade.



Figura 14 – Curva típica de percolação.

As mudanças na condutividade podem ser representadas pela Equação (26).

$$\sigma_{dc} \approx (P - P_c)^t \tag{26}$$

Para P > P<sub>c</sub> a condutividade é alta, e está representada no ponto C. P<sub>c</sub> significa limiar de percolação, t representa o expoente crítico acima do limiar de percolação e P é a concentração da fase condutora. Assim, quando P < P<sub>c</sub>, as nanopartículas encontram-se separadas por uma distância na qual não há passagem de elétrons, e nesse momento, quem manda no sistema é a matriz.

Quando  $P_c$  chega próximo de P, a equação que rege esse estado é a 2.22.

$$\sigma_{dc} \approx \left(P_c - P\right)^{-s} \tag{27}$$

Onde, s é a expoente de condutividade crítico do sistema abaixo do limiar de percolação [57], [91], [141]. s e t possuem valores definidos para cada forma estrutural (bidimensional e tridimensional). A teoria de percolação pode ser dividida em dois regimes, o de alta percolação e o de baixa percolação. No regime de alta percolação (do inglês: High percolation regime), os materiais híbridos apresentam uma variação na sua condutividade de aproximadamente seis ordens de grandezas ou mais ( $\leq 10^6$ ) [142]. Já no regime de baixa percolação (do inglês: low percolation regime), a variação é menor e equivale a aproximadamente três ordens de grandeza para menos ( $\geq 10^3$ ) [143].

Na Figura 15, é apresentado um fluxograma que resume os temas abordados no Capítulo 2, o qual mostra que neste capítulo abordou-se primeiramente os dispositivos híbridos e suas características. Em seguida, procurou-se mostrar alguns materiais usados para o desenvolvimento desses dispositivos focando no polímero semicondutivo e óxido semicondutivo, enfatizando suas características e propriedades. Logo após, foi falado sobre o substrato flexível (PEAD), a técnica

de eletrônica impressa (rotogravura) e sobre o gás amônia (agente químico externo). Por fim, mostrou como ocorre a caracterização elétrica desses sistemas híbridos via medidas ac e dc e a compreensão da resposta elétrica por meio dos modelos teórico-experimentais.

Figura 15 – Fluxograma dos assuntos abordados no capítulo de revisão de literatura iniciando em dispositivos híbridos e finalizando em modelos fenomenológicos e teóricos experimentais, passado por assuntos como, polímeros, óxidos, substratos flexíveis, eletrônica impressa, medidas dc e medidas ac.



# **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais utilizados na produção dos filmes híbridos orgânicos-inorgânicos de limitação de corrente elétrica à base de Pani-ITO. Esses procedimentos vão desde a síntese da PAni até a obtenção dos sensores híbridos utilizados nas medidas elétricas.

### 3.1 Síntese química da polianilina

A síntese química da polianilina utilizada neste trabalho foi apresentada por McDiarmid et al. em 1991 [144] e possui como principal característica, o emprego de um agente oxidante (persulfato de amônia) durante o processo de polimerização do monômero anilina [124]. Esse processo resulta em um polímero estável química e termicamente, características essas que fazem com que esse polímero apresente boa capacidade de formação de filmes. Abaixo é descrita a rota de síntese da PAni [145].

Primeiro, o monômero de anilina é purificado utilizando o método de destilação fracionada com o objetivo de eliminar as substâncias oxidadas. Para o processo de polimerização utilizou-se dois béquer. No primeiro, colocou-se 11,52 g de persulfato de amônia, dissolvido em 200 ml de HCl 1 M. No segundo, colocou-se 20 ml da anilina misturado com 300 ml de HCl 1 M. Em seguida, ambas as soluções foram colocadas para refrigerar por cerca duas horas e apenas foram retiradas quando a temperatura do líquido foi de aproximadamente 0°C. Após as duas horas, as soluções são misturadas lentamente sob agitação utilizando o agitador magnético e o líquido final dessa mistura apresentou cor lilás, sendo que, essa mistura permaneceu sob agitação por mais duas horas dentro de uma bacia de gelo a temperatura de aproximadamente 0°C. Terminada a etapa de agitação, a cor da solução mudou para verde, indicando que a PAni estava no seu estado mais condutor. Em seguida, a solução foi lavada com acetona (1 L) para remover os oligômeros e filtrada utilizando papel de filtro quantitativo de 25  $\mu$ m da marca unifil e bomba de vácuo. No final, obteve-se um "bolo" de PAni dopada. Para desdopar a PAni colocou-se o "bolo" dentro de um béquer contendo solução aquosa de hidróxido de amônia e a mesma permaneceu sob agitação durante quinze horas a temperatura ambiente. Após esse tempo, o pH da solução foi medido utilizando um medidor de pH para verificar se o mesmo estava maior ou igual a 10,8. Confirmando assim, que a ocorreu a desdopagem da PAni. Por fim, a solução polimérica passa novamente por um processo de filtragem utilizando papel de filtro quantitativo de 25  $\mu$ m e bomba de vácuo e é colocada em dessecador a vácuo para cumprir o processo de secagem do material obtido. Após todo o processo, obteve-se aproximadamente 10 g de PAni desdopada (base esmeraldina).

O preparo da solução de PAni foi feita a partir da mistura de 1 g do pó de Pani com 50 ml NMP da empresa Sigma-Aldrich. O pó de PAni foi adicionado lentamente dentro do líquido que estava sendo agitado por um agitador magnético. Após ter adicionado todo o pó, a solução ficou agitando por setenta e duas horas. No final desse tempo, o líquido obtido passou por duas filtragens utilizando papel de filtro quantitativo e bomba de vácuo, sendo que, para a primeira, utilizou-se um filtro de 25  $\mu$ m, e para a segunda, utilizou-se um filtro de 8  $\mu$ m da marca. Posteriormente à filtração, a solução de PAni (base esmeraldina) estava pronta para ser mistura com as seguintes concentrações de ITO: 0 mg (0%), 7 mg (10%), 14 mg (20%), 21 mg (30%), 28 mg (40%) e 35 mg (50%). Desse modo, foi possível fabricar diferentes sensores de PAni-ITO.

### 3.2 Fabricação dos filmes híbridos (PAni-ITO)

A Figura 16 é uma ilustração esquemática do processo de preparação e design do sensor de gás híbrido orgânico-inorgânico flexível e impresso. Processo esse feito por meio da técnica de rotogravura, utilizando a impressora de escala laboratorial (IGT G1-5) e um cilindro de impressão de rotogravura padrão global. Os filmes desenvolvidos consistem em um compósito de um de PAni e ITO, a mistura desses dois materiais foi feita para criar um sistema híbrido orgânico - inorgânico que apresentasse reprodutibilidade, estabilidade e resposta elétrica diretamente dependente da concentração de ITO. A PAni foi quimicamente sintetizada pela polimerização da anilina, como descrito anteriormente e por [131, 146]. O ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>, 50 nm) foi comercialmente obtido da Sigma-Aldrich (CAS 50926-11 / número do produto: 544876). Esse óxido foi usado como recebido, sem purificação ou limpeza adicional, e foi misturado com a solução de PAni em NMP em diferentes porcentagens em massa (wt / wt), a saber: 0, 10, 20, 30, 40 e 50%. A solução agitou por uma hora à temperatura ambiente e no fim desse tempo estava pronta para uso. Para a fabricação dos sensores de  $PAni_{100-x}ITO_x$  ( $0 \le x \le 50$ ), utilizou-se a técnica de rotogravura [147]. Em seguida, a solução de PAni-ITO foi depositada no doctor blade (Fig. 17a). A solução foi então impressa num substrato de PEAD formando filmes finos de PANI-ITO. Antes da impressão, esse substrato passou por um processo de limpeza em banho ultrassônica de água Milli-Q. Após a impressão dos filmes, os mesmos foram submetidos a um processo de secagem por 30 min sob vácuo a 50°C. Os filmes passaram por um processo de recorte para obtenção de dispositivos únicos  $(0,8 \times 1,8)$  cm<sup>2</sup> (Fig. 17b). As amostras então passaram por um processo de dopagem em solução de HCl 1M durante 5 segundos (Fig. 17c) para melhorar a condutividade elétrica de PAni (sal esmeraldina), resultando assim, em um sensor híbrido com alta condutividade elétrica ( $\sim 10^3$ ). Após esta etapa, as amostras foram submetidas a um processo de secagem por 10 min sob vácuo a 50°C para remover traços de HCl. Para finalizar o processo de fabricação dos sensores, um arranjo de eletrodos na configuração em paralelo foi depositado na superfície do material híbrido e da polianilina. Para tanto, tinta prata (Cl-1001 / EMS) foi utilizada para impressão dos eletrodos na superfície dos filmes. Via técnica de *screen-printed* utilizando uma tela com 60 mesh (Fig. 17d) e a tinta prata utiliza apresenta a característica de baixa resistência elétrica ( $15 \text{ m}\Omega$ ). Por fim, as amostras foram secas, sob vácuo, durante 1 h e a 35°C para remover traços de solventes residuais da tinta metálica, e assim, os dispositivos estavam prontos para as medições eléctricas (Fig. 17e). Desta forma, seis sensores com espessuras de 33  $\mu$ m e diferentes concentrações de ITO foram fabricados, a (Fig. 17f) mostra um desses sensores utilizados para a detecção do gás amônia.

Figura 16 – Ilustração esquemática do processo de fabricação do sensor híbrido orgânico - inorgânico flexível. (a) processo de impressão dos filmes finos de PAni/ITO em substrato de PEAD. (b) processo de corte mecânico para a fabricação de sensores individuais. (c) processo de dopagem da PAni em solução de HCL 1 mol durante 5 s. (d) processo de deposição dos eletrodos de prata via técnica de *silk-screen*. (e) Sensor finalizado pronto para medida elétrica com e sem a presença de amônia. (f) Foto de um sensor híbrido orgânico-inorgânico totalmente impresso.



Para facilitar a identificação dos diferentes filmes de PAni e ITO desenvolvidos neste trabalho, todas as amostras apresentam nomenclaturas. A Tabela 1 mostra as nomenclaturas dos

seis filmes desenvolvidos.

ITO (%)	Nomenclatura (Pani <sub>100-x</sub> ITO <sub>x</sub> )
0	Pani <sub>100</sub> ITO <sub>0</sub>
10	Pani <sub>90</sub> ITO <sub>10</sub>
20	Pani <sub>80</sub> ITO <sub>20</sub>
30	Pani <sub>70</sub> ITO <sub>30</sub>
40	Pani <sub>60</sub> ITO <sub>40</sub>
50	Pani <sub>50</sub> ITO <sub>50</sub>

Tabela 1 – Nomenclaturas dos filmes a base de polianilina e nanopartículas de ITO depositados via técnica de rotogravura em substrato flexível de polietileno de alta densidade.

Neste contexto, a título de resumo, a Figura 17 mostra um fluxograma resumindo os métodos utilizados para a fabricação dos sensores híbridos  $PAni_{100-x}ITO_x$  realizados neste capítulo.

Figura 17 – Esquema ilustrativo utilizando um fluxograma das etapas seguidas para a obtenção dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$ , iniciando na síntese química da polianilina e chegando no sensor híbrido finalizado, passando pelo processo de corte, dopagem e deposição dos eletrodos de prata.



# 4 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS DE MEDIDAS

Nesse capítulo são apresentadas breves descrições dos equipamentos experimentais e dos métodos de medidas utilizados no desenvolvimento e na caracterização elétrica e óptica dos filmes híbridos de PAni-ITO usados neste trabalho. Dentre os equipamentos utilizados destacam-se, o microscópio óptico, a rotogravura, o equipamento de corte e os equipamentos de medidas elétricas com e sem amônia. Os equipamentos e as justificativas para tais medidas são apresentadas a seguir.

### 4.1 Microscópio óptico

Neste trabalho, utilizou-se o microscópio da marca Leica modelo DM 4500P para a realização das medidas. Os parâmetros de ampliação utilizados foram: (i) aumento de 2,5 vezes (2,5x), na escala de 400  $\mu$ m; (ii) aumento de 10 vezes (10x), na escala de 100  $\mu$ m; e por fim, (iii) um aumento de 20 vezes (20x), na escala de 50  $\mu$ m. A Figura 18 ilustra o microscópio utilizado. A utilização da técnica de microscopia óptica permite verificar as características microscópicas dos filmes, por exemplo, a forma com que a PAni foi depositados no substrato de PEAD e também é possível verificar a qualidade dos eletrodos depositados. Com esses resultados é possível verificar a qualidade dos sensores e se podem ou não passar por medidas elétricas, ou seja, é possível verificar a qualidade dos sensores híbridos desenvolvidos.

Figura 18 – Microscópio Leica DM 4500 P. 1 - lentes oculares, 2 - lentes objetivas, 3 - plataforma de microscopia, 4 - tela de ajuste, 5 - parafuso macrométrico e 6 - câmera.



Fonte: https://www.leica-microsystems.com/products.

### 4.2 Rotogravura

Neste trabalho, o equipamento utilizado para a impressão dos filmes híbridos foi a rotogravura. As vantagens da utilização dessa técnica são a impressão em larga escala e o controle de áreas que esse equipamento proporciona, além dos ajustes que, como: a impressão direta no substrato flexível com os formatos presentes no cilindro; velocidade e força controlada; e a utilização de pequena quantidade de solução. A Figura 19 mostra a rotogravura utilizada neste trabalho.

Figura 19 – Equipamento de eletrônica impressa rotogravura marca IGT *Printability* modelo G1-5.



Equipamento G1-5
 Guia do substrato
 Transportador do
 Substrato
 Cilindro de impressão
 gravado
 Doctor blade
 Ajuste de força
 Ajuste de velocidade
 Filmes

A Figura 20 (a) mostra o cilindro de impressão gravado utilizado para a fabricação dos filmes híbridos de  $PAni_{100-x}ITO_x$  foi o padrão global IGT 402-153 com as seguintes características: largura de impressão = 50 mm, régua de tela = 80 linhas / cm, ângulo de tela = 140° e diferentes profundidades de célula: 33  $\mu$ m, 30  $\mu$ m, 28  $\mu$ m, 26  $\mu$ m, 24  $\mu$ m, 22  $\mu$ m, 20  $\mu$ m. A Figura 20 (b) mostra, por meio de uma ilustração, a configuração resultante do processo de deposição dos filmes pelas várias células. Neste caso, cada um dos retângulos apresentados, representa o filme impresso pela célula de 20  $\mu$ m a 35  $\mu$ m.

Figura 20 – Peça da rotogravura utilizada para desenvolver os filmes híbridos de PAni-ITO. (a) cilindro de impressão gravado modelo padrão global IGT 402-153 e (b) representa os filmes formados pelas diferentes células dispostos no cilindro de impressão.



A Figura 21 mostra os filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  fabricados por meio da técnica de rotogravura, onde as partes circuladas representam àquelas utilizadas para a fabricação do sensor de limitação de corrente elétrica. Cada área retangular possui profundidades diferentes como mostrado na Fig. 22, ou seja, cada retângulo gera filmes com características morfológicas diferenciadas, as setas da figura estão indicando a profundidade das células de impressão. Portanto quanto maior a profundidade mais material orgânico e inorgânico o filme terá, assim, melhor será a resposta a estímulos elétricos. E por esse motivo a parte escolhida possui uma maior profundidade e maior área.

Figura 21 – Filmes de PAni-ITO fabricados utilizando a técnica de rotogravura, com diferentes concentrações de ITO e utilizando as diferentes células de 30  $\mu$ m a 20  $\mu$ m. As células utilizadas neste trabalho são as destacadas com um circulo. As porcentagens apresentadas destacam os valores de x utilizados.



## 4.3 Máquina e faca de corte

As máquinas de cortes são utilizadas para aplicações de corte em diferentes tipos de materiais como, por exemplo: papel, tecido, vidro, polímeros e em alguns casos acrílico. Neste

trabalho, esse equipamento foi utilizado para obter os filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  nos tamanhos de (0,8 x 1,8) cm<sup>2</sup>, para isso foi necessário utilizar além do equipamento de corte uma faca de corte. Desse modo, os filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  apresentados na área circulada da Figura 21 foram cortados, por meio desse processo foi possível obter quatro filmes de PAni-ITO para cada concentração de x. Assim, as especificações da lâmina da faca de corte (altura e largura) foram escolhidas devido a distancia dos conectores utilizados nas medidas elétricas. A Figura 22 mostra o equipamento e a faca de corte.

Figura 22 – Equipamentos utilizados na fabricação dos filmes híbridos. (a) equipamento de corte e (b) faca de corte.



# 4.4 Equipamento para medidas elétricas com e sem a presença de amônia

As medidas feitas com e sem a presença de amônia foram realizadas utilizando uma caixa de acrílico vedada com silicone e com cinco pares de *fingers*, o que permite a quantificação de cinco filmes com concentrações diferentes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  de uma vez. Ainda, o grande volume da caixa de acrílico fornece maior estabilidade para a execução das medidas com a presença de amônia. O sensor de difusão eletroquímico de alto desempenho (Instrutherm, Modelo DG-200) mede até um valor de 0 a 100 ppm, com limite de detecção de 1 ppm, porém, neste trabalho, o valor máximo utilizado foi de 35 ppm. O tempo para alcançar a estabilidade, dependeu exclusivamente do valor da concentração de gás utilizada. Esses aparatos (Figura 23) foram usados nas medidas dc e ac.

Figura 23 – Equipamentos utilizados para medidas elétricas ac e dc dos sensores: (a) caixa de acrílico e (b) sensor de difusão eletroquímico (Instrutherm, Modelo DG-200) utilizado para medidas com a presença de amônia.



### 4.5 Equipamento de medidas de corrente contínua (dc)

Todas as medições elétricas tanto de corrente contínua quanto de corrente alternada foram realizadas na caixa de medidas, com temperatura entre 20 e 25 °C e umidade relativa controlada entre 50 - 55 %. O estudo da corrente contínua (dc) é importante, pois, quando há a aplicação da voltagem (V) no material, é possível investigar os mecanismos de transporte e o intervalo de funcionamento dos filmes. Para investigar o comportamento dos filmes de limitação de corrente elétrica, utilizou-se o Eletrômetro *Keithley*, modelo 6517A Electrometer/High Resistance Meter, e o regime de operação foi o seguinte: a tensão foi variada de 1 até 10 V de 1 em 1 V, desse modo, foi possível verificar o comportamento dos materiais. As medidas cíclicas com a presença de amônia foram feitas seguindo os padrões acima descritos e a mistura ar-amônia foi injetada na câmara a uma taxa de 5 ppm a cada 2 minutos. Desse modo, foi possível quantificar o número de vezes que o sensor apresentou reversibilidade. A Figura 24 mostra a imagem do equipamento *keithley* utilizado para essas medidas.

## 4.6 Equipamento de medidas de condutividade elétrica em corrente alternada (ac)

As medidas de condutividade elétrica em campo alternado (ac) também foram realizadas nos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub>. Desse modo, para estudar o comportamento desse material aplicouse uma tensão V com amplitude fixa, variando apenas a frequência de oscilação (f). Por meio da ponte de impedância, foi possível determinar as componentes de impedância complexa ( $Z^* = Z'$  - iZ'') em função f. Assim, para as medidas de impedância complexa utilizou-se o equipamento Impedanciômetro Solartron 1260 *Impedance/Gain Phase Analyser*, o qual possui um intervalo Figura 24 – Equipamento para medidas elétricas de sistemas com altas impedâncias da marca *Keithley* modelo 6517A.



Fonte: https://www.tek.com/keithley-low-level-sensitive-and-specialty-instruments/keithley-series-6400-picoammeters

de frequência de 10  $\mu$ Hz a 32 MHz e permite a aplicação de tensão de 0 a 3 V. As medidas foram realizadas utilizando os seguintes parâmetros: tensão de 1 V; espectro de varredura de frequência de 10<sup>7</sup> até 1 Hz; 5 pontos por década; período de integração V-Short. A escolha do período de integração foi feita devido ao erro experimental, que é de 10%. As medidas para cada filme sem a presença de amônia demoraram aproximadamente quinze minutos. Na presença de amônia, contudo, houve a dificuldade de estabilizar os níveis acima de 35 ppm e manter estável a concentração de ppm por mais de 5 minutos. Por isso, as medidas com amônia foram realizadas de forma rápida e os parâmetros experimentais foram os mesmos das medidas sem amônia, com exceção do período de integração que foi de 0,5 segundos, resultando em um tempo médio de medida de um minuto por filme. A variação da concentração de amônia utilizada foi de 0 até 35 ppm, com um intervalo de 5 ppm. A Figura 25 mostra a foto do equipamento utilizado para fazer as medidas de impedância complexa.

Figura 25 – Equipamento Impedanciômetro Solartron 1260 Impedance/Gain Phase Analyser Impedance/Gain Phase Analyser.



Fonte: https://www.alphaomega-electronics.com

# **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais do comportamento óptico de filmes híbridos orgânico-inorgânico de  $PAni_{100-x}ITO_x$  e da condutividade DC e AC, com e sem a presença de amônia. Todas as medidas elétricas apresentadas neste capítulo foram realizadas utilizando os equipamentos apresentados no Capítulo 3, com temperatura entre 20 e 25°C e umidade relativa controlada entre 50 - 55%.

### 5.1 Microscopia óptica dos filmes híbridos

A microscopia óptica do sistema  $PAni_{100-x}ITO_x$  foi realizada para verificar a qualidade da deposição da PAni-ITO no substrato de PEAD, a qualidade do eletrodo de prata e por fim, se após o processo de dopagem os filmes apresentavam a cor característica da polianilina dopada (verde esmeraldina) em toda a sua superfície.

A Figura 26 mostra os resultados das microscopias ópticas da deposição da PAni e ITO no substrato de PEAD, obtidos via técnica de rotogravura. O filme mostrado é o de PAni<sub>80</sub>ITO<sub>20</sub>, porém, o resultado obtido foi semelhante para todos os filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub>, com x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50 %.

Figura 26 – Imagem da microscopia óptica do (a) substrato de PEAD sem nenhuma deposição,
(b) deposição da solução de PAni-ITO no substrato e (c) deposição do par de eletrodos no filme de PAni - ITO dopado.



Com os resultados obtidos nas microscopias ópticas, percebe-se que o substrato de PEAD possui característica fibrosa (Figura 26 (a)). Após o recobrimento desse substrato com o compósito de PAni desdopada e ITO, observou-se que as fibras, e em alguns casos as lacunas entre elas foram recobertas, Figura 26 (b), onde a parte azul é a polianilina desdopada. Devido à deposição da polianilina as condutividades desses filmes aumentam em comparação com a condutividade do substrato. Esse resultado será mostrado mais adiante por meio das medidas em corrente contínua. Porém, após o processo de dopagem dos filmes PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> e fabricação dos eletrodos, o valor da condutividade aumentou abruptamente de ~ 10<sup>-8</sup> para ~ 10<sup>-4</sup> S/m. A microscopia óptica mostrou também o resultado da deposição do par de eletrodos de tinta prata, por meio da técnica de *silk screen* e o resultado da dopagem dos filmes apresentam boa uniformidade e ainda verificou-se que todos os filmes estavam com características de dopados (verde esmeraldina e alta condutividade). Desse modo, o sistema PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> com x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50% foi utilizado para as medidas elétricas.

### 5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura do sistema  $PAni_{100-x}ITO_x$  foi realizada para calcular o tamanho médio das nanopartículas de ITO e fibras, o diâmetro médio das nanopartículas de ITO, a área ocupada pelas nanopartículas de ITO e por fim, verificar a forma que as nanopartículas de ITO estavam depositadas, ou seja, se há a formação de caminhos condutivos.

A Figura 27 mostra a microestrutura da superfície dos sistemas  $PAni_{100-x}ITO_x$ , com x = 0, 10, 20 30, 40 e 50%, obtido por meio da técnica de MEV. É importante ressaltar que as análises foram realizadas em apenas três amostras:  $PAni_{100}ITO_0$ ,  $PAni_{70}ITO_{30}$  e  $PAni_{50}ITO_{50}$ . A análise foi feita sem metalização a fim de obter uma melhor visualização e identificação dos aglomerados condutivos de ITO (cor esbranquiçada na Figura 27 (b) e Figura 27 (c)). Observouse que a microestrutura se modifica com o aumento de x. Demonstrando, assim, uma variação na morfologia dos filmes híbridos.

Figura 27 – Análises da morfologia das dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  para verificar o aumento da desordem com a adição de ITO. (a) MEV do filme  $PAni_{100}ITO_0$ , (b) MEV do filme  $PAni_{70}ITO_{30}$  e (C) MEV do filme  $PAni_{50}ITO_{50}$ .



A partir da análise das imagens de MEV, obteve-se o tamanho médio das nanopartículas de ITO e o diâmetro médio das fibras de PEAD em torno de  $(80 \pm 8)$  nm e  $(10 \pm 1) \mu$ m, respectivamente. A partir das mesmas imagens, obteve-se também a distribuição da área superficial dos aglomerados de nanopartículas em filmes PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub>, que variaram de 0 % para (x = 0), 26 % para (x = 30), aumentando abruptamente para uma área superficial de 82 % quando x é igual a 50 %. Ainda na Figura 27, observou-se a formação de caminhos condutivos. Resultado este que será comprovado adiante por meio das medidas elétricas DC e AC com e sem a presença de amônia.

### 5.3 Medidas de corrente contínua (DC)

Os resultados das medidas em regime DC apresentados nesta secção foram realizados utilizando o equipamento *Keithley* modelo 3517A e os parâmetros descritos no Cap. 4, secção 4.4. Os resultados são apresentados em duas partes, são elas: sem a presença do gás amônia e com a presença do gás amônia.

#### 5.3.1 Medidas de corrente contínua sem a presença de amônia

A Figura 28 mostra o resultado do comportamento das curvas de corrente x tensão (I x V) obtidos dos filmes de PAni  $_{100-x}$ ITO<sub>x</sub> ( $0 \le x \le 50\%$ ) com x = 0% Figura 28 (a), x = 10% Figura 28 (b), x= 20% Figura 28 (c), x = 30% Figura 28 (d), x = 40% Figura 28 (e) e x = 50% Figura 28 (f). Os resultados para todos os filmes, independente do valor de x, mostram um comportamento linear, típico de materiais com características ôhmicas e/ou sistemas cujo eletrodo é do tipo neutro. Assim, é possível calcular a resistividade do sistema utilizando a Equação (3).

Figura 28 – Curvas I vs V em escala linear, obtidas dos filmes (a) PAni 100 ITO<sub>0</sub>, (b) PAni 90 ITO<sub>10</sub>, (c) PAni 80 ITO<sub>20</sub>, (d) PAni 70 ITO<sub>30</sub>, (e) PAni 60 ITO<sub>40</sub> e (f) PAni 50 ITO<sub>50</sub>. Todas as medidas foram realizadas utilizando os parâmetros descritos anteriormente.





De acordo com a Figura 28, observa-se que existe uma dependência linear entre a corrente elétrica que flui pelo sistema e a tensão aplicada em todos os filmes, ou seja, os filmes finos de PAni  $_{100-x}$ ITO<sub>x</sub> apresentam comportamento ôhmico. Isso indica que o material não apresenta efeito de eletrodo, *i.e.*, o contato elétrico prata-filme tem comportamento neutro [148], [149]. Desse modo, a resistência elétrica (R) é obtida diretamente da relação V = R.I. Os filmes de PAni-ITO apresentaram valores de R que variaram de ~ 8,1 x 10<sup>2</sup>  $\Omega$  para x = 0 % a ~ 1,5 x 10<sup>2</sup>  $\Omega$  para x = 50 %. Essa variação na resistência foi baixa, pois a polianilina estava no estado condutor (dopada). Ainda, por meio dos gráficos apresentados na Figura 28 é possível calcular e verificar o comportamento da resistência em função das diferentes concentrações de ITO.

Na Figura 29 observa-se que com o aumento da porcentagem de ITO o material torna-se menos resistivo e para valores acima de x maior que 30% de ITO a resistência elétrica tende a estabilizar.

Figura 29 – Gráfico da resistência elétrica dos filmes de PAni  $_{100-x}$ ITO<sub>x</sub> dopado em função das diferentes concentrações de ITO.



A Figura 30 (a) e (b) mostra a relação entre a corrente elétrica e a proporção de massa PAni-ITO nos filmes  $PAni_{100-x}ITO_x$  ( $0 \le x \le 50$  %) dopados e desdopados.

Figura 30 – Curva de baixa percolação dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  para x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50% e ilustração esquemática da morfologia das amostras para x = 10, 30 e 50%. (a) filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  desdopados e (b) filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  dopados com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os filmes com x = 0, 30 e 50%.





Observa-se na Fig. 30 (a) que à medida que x aumenta, a corrente elétrica varia de  $9x10^{-4}$  para  $9x10^{-3}$  A, para os filmes dopados com HCl 1 M. Já para os filmes desdopados, Fig. 30 (b) a variação da corrente elétrica varia de  $2,1x10^{-10}$  para  $7,9x10^{-10}$  A. O comportamento observado nos gráficos é típico do baixo regime de percolação [143], *i.e.*, muito mais baixo do que os compósitos de PAni-ITO fracamente dopados encontrados na literatura [142]. Assim, como a variação da corrente elétrica para os filmes desdopados foi menor que a dos filmes dopados, todos os resultados apresentados são referentes aos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> dopados.

As imagens obtidas por meio da técnica de MEV (Fig. 27) mostraram a dispersão das nanopartículas de ITO. Pode-se verificar que, com o aumento de x, as nanopartículas tendem a se unir para formar aglomerados de ITO condutores em volta e através das fibras de PEAD, ou seja, poucos aglomerados para ( $x \le 30$ ) e muitos aglomerados para ( $x \ge 30$ ) nos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub>. A ilustração desta evolução da dispersão de ITO está apresentada na Figura 30, onde as nanopartículas de ITO são representadas como cinza escuro, enquanto a fibra de PEAD revestida com PAni dopada é representada por verde. A dependência da dispersão de ITO em x confirma a presença de caminhos condutores mais efetivos que melhoram o fluxo de corrente elétrica dos filmes PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub>, [57], [141–143], comportamento semelhante ao do regime de baixa percolação dos sistemas compostos. Nesse caso, a condutividade elétrica dos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> é controlada por: (i) PAni-HDPE, quando  $x \le 10$ ; (ii) PAni-ITO-HDPE, quando  $10 \le x \le 40$ ; e (iii) nanopartículas de ITO, quando  $x \ge 40$ .

### 5.3.2 Medidas de corrente contínua com a presença do gás amônia

As propriedades de detecção dos dispositivos  $PAni_{100-x}ITO_x$  foram testadas na presença do gás amônia para diferentes concentrações. A Figura 31 e Figura 32 mostram a variação da corrente elétrica normalizada inversamente,  $I_x$  ([NH<sub>3</sub> = 0]) /  $I_x$ ([NH<sub>3</sub>]), dos filmes finos expostos de 0 até 35 ppm de gás de amônia.

A Figura 31 mostra que a variação máxima de corrente elétrica dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$ é inversamente proporcional a x, de modo que, quanto maior a concentração de x, menor a variação da corrente elétrica e alcançando-se, assim, a máxima detecção de amônia.

Figura 31 – Resposta elétrica dos filmes  $PAni_{100-x}ITO_x$  em função da concentração de amônia e x em escala logarítmica.





A limitação de corrente elétrica  $I_L$  é especificada para o filme  $PAni_{100-x}ITO_x$  quando a variação de corrente elétrica é menor que 10%. Assim, os gráficos da Figura 31 mostram o comportamentos dos filmes na presença das diferentes concentrações de amônia. Para facilitar a visualização a Figura 32 mostra um gráfico com todos os filmes de PAni-ITO. O qual foi utilizado como figura de mérito por meio da resposta relativa do sensores elétricos.

Figura 32 – Resposta elétrica relativa dos filmes  $PAni_{100-x}ITO_x$  em função da concentração de amônia e x. (a) variação de corrente elétrica normalizada inversamente,  $I_x$  ([NH<sub>3</sub> = 0]) /  $I_x$ ([NH<sub>3</sub>]), dos filmes de PAni-ITO exposto a diferentes concentrações de amônia de 0 até 35 ppm e (b) limitação de corrente elétrica ( $I_L$ ) para todas as amostras.



Os resultados apresentados na Figura 32 levam a um novo conceito de dispositivo de detecção de múltiplos filmes, no qual o maior limite de detecção é ajustado pelo valor de x. Além disso, as setas no gráfico da Figura 32 mostram que a resposta elétrica é linear com relação à concentração de gás na faixa de 5-25 ppm ( $0 \le x \le 40$ ) mostrando, assim, que a sensibilidade é igual a 0,5 ppm/x. Este resultado indica o controle da condutividade elétrica de filmes de PAni-ITO em regime de baixa percolação.

A Figura 33 mostra o desempenho da detecção e reversibilidade de filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  para x igual a 0, 10, 20, 30, 40 e 50%. As medidas foram avaliadas sob variação de amônia de 0 a 35 ppm, por 8 ciclos aplicados.

Figura 33 – Testes cíclicos dos filmes de PAni  $_{100-x}$ ITO<sub>x</sub> para x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50% expostos a diferentes concentrações de amônia (0 a 35 ppm). O gráfico é um teste de 8 ciclos de filmes PAni  $_{100-x}$ ITO<sub>x</sub>.



Após a exposição à amônia, a corrente elétrica dos filmes diminuiu rapidamente. Ainda, a resposta e o tempo de recuperação foram em torno de 2 min, independentemente do valor de x, enquanto que a sensibilidade aumentou de 0,3  $\mu$ A/ppm para 17 mA/ppm. Esse resultado pode ser observado no gráfico da Figura 33 por meio das setas com os valores da variação, ou seja, quanto menor o valor de x, maior a variação. Quando x varia de 0 a 50%, respectivamente, proporcionando uma boa reprodutibilidade do sinal elétrico. Estes resultados mostram que os múltiplos sensores (x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%) apresentam uma boa sensibilidade à variação de amônia e reversibilidade.

### 5.4 Medidas de corrente alternada (ac)

Nesta secção são apresentados os resultados de medidas ac. As vantagens desse tipo de medida é o estudo em diferentes valores de frequência. Desse modo, obtém-se medidas de impedância complexa, e consequentemente, de condutividade alternada dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  na faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz, pois para valores de baixa frequência (> 100 Hz) houve ruído.

### 5.4.1 Medidas AC sem a presença de amônia

A Figura 34 mostra os resultados obtidos por meio das curvas experimentais de Z'(f) e Z''(f) vs. f dos filmes com diferentes concentrações (a)  $PAni_{100}ITO_0$ , (b)  $PAni_{90}ITO_{10}$ , (c)  $PAni_{80}ITO_{20}$ , (d)  $PAni_{70}ITO_{30}$ , (e)  $PAni_{60}ITO_{40}$  e (f)  $PAni_{50}ITO_{50}$ , obtidos à temperatura ambiente.

Figura 34 – Gráficos experimentais de Z'(f) e Z''(f) da impedância complexa de filmes de (a) PAni<sub>100</sub>ITO<sub>0</sub>, (b) PAni<sub>90</sub>ITO<sub>10</sub>, (c) PAni<sub>80</sub>ITO<sub>20</sub>, (d) PAni<sub>70</sub>ITO<sub>30</sub>, (e) PAni<sub>60</sub>ITO<sub>40</sub> e (f) PAni<sub>50</sub>ITO<sub>50</sub>.





Na Figura 34 observa-se que os valores de (Z'(f) e Z"(f) diminuíram com a adição de nanopartículas de ITO, consequentemente, a frequência crítica desse sistema aumentou de 63 kHz para a amostra  $PAni_{100}ITO_0$  e 0,1 MHz para  $PAni_{90}ITO_{10}$ . Em seguida, essa frequência estabilizou-se para os filmes que possuíam ITO na sua composição e isto ocorreu devido ao aumento da condutividade dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$ . Sendo assim, é possível notar que os patamares para as amostras que apresentam ITO na sua composição foram maiores do que a do filme com PAni. Dessa maneira, verificou-se que, apesar da fraca dopagem, a amostra foi considerada altamente condutiva.

A Figura 35 mostra as os resultados de condutividade complexa  $\sigma^* f(f) = \sigma'(f) + i\sigma''(f)$ , dos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> com diferentes concentrações de x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50% as quais foram obtidas a partir das equações presentes na Figura 9 do Cap. 2.

Figura 35 – Gráficos experimentais de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  da condutividade complexa dos filmes de (a) PAni<sub>100</sub>ITO<sub>0</sub>, (b) PAni<sub>90</sub>ITO<sub>10</sub>, (c) PAni<sub>80</sub>ITO<sub>20</sub>, (d) PAni<sub>70</sub>ITO<sub>30</sub>, (e) PAni<sub>60</sub>ITO<sub>40</sub> e (f) PAni<sub>50</sub>ITO<sub>50</sub>.





Portanto, por meio dos gráficos de condutividade é possível observar que a condutividade real permanece constante para uma ampla faixa de frequência até atingir o valor de frequência crítica  $f_C \approx f_0$ , onde esta componente começa a subir suavemente com a frequência, obedecendo a uma lei de potências do tipo  $\sigma'(f) \propto f^n$  ( $0 \le n \le 1$ ). Por fim, para valores de baixa condutividade  $\sigma'(f)$  o comportamento da curva foi constante e apresentou um valor próximo da condutividade  $\sigma_{dc}$ , característicos de materiais desordenados [128].

Ainda, por meio da Figura 35 é possível observar que a condutividade imaginária  $\sigma'(f)$  da maioria das amostras apresenta um comportamento linear, com exceção das amostras com x = 40 % e x = 50 %. Essas amostras apresentaram um desvio da linearidade devido à alta condutividade. Sendo assim, fazendo a comparação entre a condutividade dos filmes híbridos no regime de baixas frequências observa-se que, para o filme PAni<sub>100</sub>ITO<sub>0</sub> o valor é de aproximadamente 9,9 x 10<sup>-3</sup> S/m, e para o filme com o maior teor de ITO PAni<sub>50</sub>ITO<sub>50</sub>, este valor passa a ser 5,5 x 10<sup>-2</sup>. Portanto, a condutividade em regime de baixas frequências aumenta menos de uma ordem de grandeza, porém, os filmes estão fracamente dopados, e por isso, é normal ter essa diferença pequena.

Na Figura 36 e Figura 37 são apresentadas as curvas demonstradas anteriormente de Z'(f), Z''(f),  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de forma separada para uma melhor visualização dos resultados em função da adição do óxido.

Figura 36 – Gráficos experimentais da impedância. (a)Z'(f) e (b) Z''(f) dos filmes híbridos feitos de forma separada para uma melhor visualização.



Figura 37 – Gráficos experimentais da condutividade. (a)  $\sigma'(f)$  e (b)  $\sigma''(f)$  dos filmes híbridos feitos de forma separada para uma melhor visualização.



Portanto, na Figura 36 e Figura 37 quando o valor de Z' para baixas frequências diminui, a condutividade real aumenta isto ocorre devido à adição das nanopartículas de ITO. Este comportamento resulta no deslocamento do pico de Z" para maiores valores de frequência. Por fim, esse resultado indica que o sistema está se tornando mais condutivo com a adição de ITO, pois elas alteram as propriedades estruturais e físicas do sistema híbrido de modo a criar caminhos condutivos, que facilitam o transporte dos portadores de carga.

A Figura 38 mostra o resultado da frequência crítica e da impedância  $Z_{dc}$  em função da adição de ITO. Esses resultados foram obtidos por meio dos gráficos de impedância complexa.



Figura 38 – Gráficos da frequência crítica ( $f_C$ ) e impedância DC ( $Z_{dc}$ ) em função da porcentagem em massa de ITO.

Desse modo, é possível observar que  $f_C$  aumenta quando as nanopartículas de ITO são adicionadas até um ponto que o valor de  $f_C$  se estabiliza, isso ocorre para valores de x maior o igual a 20% (x  $\geq$  20%). No entanto, a impedância  $Z_{dc}$  possui comportamento inverso, quanto mais nano materiais são adicionadas, menor é o valor de  $Z_{dc}$ , já que os filmes híbridos estão tornando-se mais condutivos. Portanto, conclui-se que resultados de  $f_C$  e  $Z_{dc}$  corroboram com os obtidos por meio da impedância complexa, e demonstram que quanto maior é a concentração de ITO menos resistivo os filmes se tornam.

A Figura 39 mostra o comportamento da impedância complexa nos sistemas híbridos  $PAni_{100-x}ITO_x$  em baixas frequências utilizando o Diagrama de *Argand* para as diferentes concentrações de x. Portanto, esses diagramas são apresentados por meio dos gráficos de Z'(f) vs. Z''(f) com valores obtidos experimentalmente conforme já mostrado na Figura 34.

A Figura 39 mostra vários gráficos cuja forma é próxima a um semicírculo, conforme já foi descrito no Cap. 2. Esse diagrama possibilita identificar o melhor ajuste teórico experimental para os filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub>, com x = 0,10, 20, 30, 40, 50%.

Figura 39 – Gráficos experimentais de Z'(f) vs. Z"(f) com o ajuste teórico-experimental (linha cheia). (a) PAni<sub>100</sub>ITO<sub>0</sub>, (b) PAni<sub>90</sub>ITO<sub>10</sub>, (c) PAni<sub>80</sub>ITO<sub>20</sub>, (d) PAni<sub>70</sub>ITO<sub>30</sub>, (e) PAni<sub>60</sub>ITO<sub>40</sub> e (f) PAni<sub>50</sub>ITO<sub>50</sub>. A seta indica o sentido no qual a frequência aumenta.



Por meio dos Diagramas de *Argand* apresentados na Figura 39 é possível observar que os semicírculos apresentam um deslocamento do centro para baixo. Desse modo, esse resultado mostra que o sistema  $PAni_{100-x}ITO_x$  apresenta desordem, assim, não pode ser representado pelo modelo de *Debye* [150]. Este comportamento é típico do modelo de *Cole-Cole* e ocorre devido à distribuição de elementos de impedância pelo material, a qual é gerada pelas diferentes
condutividades e constantes dielétricas dos componentes da mistura [150]. Foi observado também que, todos os filmes apresentaram um pequeno ruído para baixas frequências. Os modelos apresentados acima serão melhor discutidos no Capítulo 6.

Na Figura 40 são apresentados os tempos de relaxação dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$ que foram obtidos por meio do inverso da frequência crítica (f<sub>C</sub>). Assim, pode-se perceber que os tempos de relaxação vão diminuindo, até que, a partir de x = 20 % esse tempo torna-se aproximadamente constante. Esse comportamento ocorreu devido à formação de caminhos condutivos com o aumento da concentração de ITO na matriz de PAni.

Figura 40 – Gráfico em logaritmo dos tempos de relaxação em função da porcentagem em massa de ITO.



#### 5.4.2 Medidas AC com a presença de amônia

Nos gráficos a seguir, são apresentados e descritos os resultados de impedância complexa, de condutividade complexa e os diagramas de Argand na presença do gás amônia. Os filmes  $PAni_{100-x}ITO_x$  utilizados foram os mesmos da seção anterior, para haver um padrão nas medidas elétricas. Os métodos de medidas com amônia seguiram o padrão descrito no início do capítulo.

Na Figura 41 são apresentados os resultados obtidos por meio das curvas experimentais de Z'(f) e Z''(f) vs. f nos diferentes filmes com a presença do gás amônia (a)  $PAni_{100}ITO_0$ , (b)  $PAni_{90}ITO_{10}$ , (c)  $PAni_{80}ITO_{20}$ , (d)  $PAni_{70}ITO_{30}$ , (e)  $PAni_{60}ITO_{40}$  e (f)  $PAni_{50}ITO_{50}$ .

Figura 41 – Gráficos experimentais de Z'(f) e Z"(f) da impedância complexa de filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  na presença do gás amônia, onde o subscrito 1 representa Z'(f) e o subscrito 2 representa Z"(f).(a)  $PAni_{100}ITO_0$ , (b)  $PAni_{90}ITO_{10}$ , (c)  $PAni_{80}ITO_{20}$ , (d)  $PAni_{70}ITO_{30}$ , (e)  $PAni_{60}ITO_{40}$  e (f)  $PAni_{50}ITO_{50}$ .





Após a análise dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$ , verificou-se que ocorreu um aumento na impedância real e imaginária com o aumento da concentração de amônia, de forma que, quanto maior o valor de Z'(f) menor foi o patamar obtido. Desse modo, observou-se também que, as intensidades dos picos Z''(f) aumentaram conforme houve o aumento de Z'(f) [151].

As análises das frequências críticas dos filmes na presença de amônia mostraram que, quanto maior a concentração de amônia, menor é a frequência crítica. Sendo assim, comparando os valores das frequências críticas dos filmes sem amônia com os filmes de 35 ppm os valores foram: 0% (0 ppm) de ITO  $f_C \approx 6.3 \times 10^4$  Hz e 0% (35 ppm) de ITO  $f_C \approx 3.99 \times 10^3$  Hz; 10% (0 ppm)  $f_C \approx 1.0 \times 10^5$  Hz e 10% (35 ppm)  $f_C \approx 3.98 \times 10^3$  Hz ; 20% (0 ppm)  $f_C \approx 1.58 \times 10^5$ Hz e 20% (35 ppm)  $f_C \approx 3.98 \times 10^3$  Hz; 30% (0 ppm)  $f_0 \approx 2.48 \times 10^5$  Hz e 30% (35 ppm) de ITO  $f_C \approx 3.91 \times 10^3$  Hz; 40% (0 ppm) de ITO  $f_C \approx 2.51 \times 10^5$  Hz e 40% (35 ppm) de ITO  $f_C \approx$  3,91 x 10<sup>3</sup> Hz; 50% (0 ppm) de ITO  $f_C \approx 2,53 \times 10^5$  Hz e 50% (35 ppm) de ITO  $f_0 \approx 3,88 \times 10^3$  Hz. Esses resultados estão de acordo com o previsto na literatura [76].

Os gráficos de condutividade apresentados na Figura 42 foram feitos para corroborar com os resultados obtidos por meio da impedância complexa, e posteriormente, serão utilizados para determinar a limitação de corrente elétrica dos sensores com a presença de amônia. Desta forma, a presença de amônia fez com que a condutividade complexa dos filmes diminuísse. Também, a variação da condutividade ficou cada vez menor para os filmes que apresentam ITO na sua composição até o ponto que ocorreu a limitação de corrente elétrica.

Figura 42 – Gráficos experimentais de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  da impedância complexa de filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> na presença do gás amônia, onde o subscrito 1 representa  $\sigma'(f)$  e o subscrito 2 representa  $\sigma''(f)$ .(a) PAni<sub>100</sub>ITO<sub>0</sub>, (b) PAni<sub>90</sub>ITO<sub>10</sub>, (c) PAni<sub>80</sub>ITO<sub>20</sub>, (d) PAni<sub>70</sub>ITO<sub>30</sub>, (e) PAni<sub>60</sub>ITO<sub>40</sub> e (f) PAni<sub>50</sub>ITO<sub>50</sub>.





A partir dos resultados apresentados na Figura 42 observa-se que a condutividade real  $(\sigma')$  e imaginária  $(\sigma'')$  diminuíram e tenderam a estabilizar com o aumento da concentração do gás amônia. Foi possível verificar também que cada sensor de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> apresentou comportamento de limitação de corrente elétrica para diferentes valores de amônia, com exceção dos filmes PAni<sub>60</sub>ITO<sub>40</sub> e PAni<sub>50</sub>ITO<sub>50</sub> que apresentaram os mesmos comportamentos elétricos. Dessa forma, o efeito da NH<sub>3</sub> nos sensores foi diminuindo com o aumento da concentração de ITO, este resultado pode ser observado por meio dos cálculos da variação da condutividade real  $(\Delta \sigma)$  apresentados na Figura 42. Portanto obteve-se os seguintes valores: PAni<sub>100</sub>ITO<sub>0</sub>,  $(\Delta \sigma) = 2,76 \times 10^{-4}$ ; PAni<sub>90</sub>ITO<sub>10</sub>,  $(\Delta \sigma) = 2,15 \times 10^{-4}$  S/m; PAni<sub>80</sub>ITO<sub>20</sub>,  $(\Delta \sigma) = 1,92 \times 10^{-4}$  S/m; PAni<sub>70</sub>ITO<sub>30</sub>,  $(\Delta \sigma) = 6,13 \times 10^{-5}$  S/m; PAni<sub>60</sub>ITO<sub>40</sub>,  $(\Delta \sigma) = 0$  S/m. Abaixo, são apresentados os gráficos do Diagrama de Argand para verificar se os sensores híbridos apresentaram efeitos de eletrodo, efeito de volume e para analisar seus comportamentos em baixas frequências.

A Figura 43 mostra o comportamento da impedância complexa nos sistemas híbridos  $PAni_{100-x}ITO_x$  na presença do gás amônia em baixas frequências utilizando o Diagrama de *Argand* para as diferentes concentrações de x. Esses diagramas são obtidos por meio dos gráficos de Z'(f) vs. Z"(f). Destaca-se que para as baixas frequências, há evidencia de ruídos elétricos originados das medidas elétricas e equipamentos utilizados.

Figura 43 – Gráficos experimentais de Z'(f) vs. Z"(f) com o ajuste teórico-experimental (linha cheia) (a) PAni<sub>100</sub>ITO<sub>0</sub>, (b) PAni<sub>90</sub>ITO<sub>10</sub>, (c) PAni<sub>80</sub>ITO<sub>20</sub>, (d) PAni<sub>70</sub>ITO<sub>30</sub>, (e) PAni<sub>60</sub>ITO<sub>40</sub> e (f) PAni<sub>50</sub>ITO<sub>50</sub> na presença do gás amônia. A seta indica o sentido no qual a frequência aumenta e a parte tracejada destaca a ocorrência de ruídos para baixas frequências.





Por meio dos gráficos apresentados na Figura 43, verificou-se que a desordem existente nos filmes de  $PAni_{50}ITO_{50}$  com a presença de amônia foi semelhante à desordem dos filmes sem a presença de amônia, ou seja, o modelo que representou esses filmes foi o de *Cole-Cole*. Na próxima seção, serão apresentados os resultados de limitação de corrente elétrica, por meio da percolação e sensibilidade dos filmes de PAni<sub>50</sub>ITO<sub>50</sub>.

# 5.4.3 Medidas AC da sensibilidade, percolação, limitação da corrente elétrica e teste cíclico na presença de amônia

A Figura 44 mostra os resultados da sensibilidade dos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> para diferentes valores de frequência. Desse modo, foram feitos os cálculo da variação da impedância real pela concentração de amônia em ppm. O cálculo para obtenção da sensibilidade foi feito da seguinte forma:  $\left|\frac{\Delta y}{\Delta x}\right|$  de cada filme, e em seguida, foi feito o cálculo da média  $\left(\frac{\sum_{l=0}^{5} \frac{\Delta x}{\Delta y}}{6}\right)$ . Foi escolhido a formula de média aritmética devido a quantidade de filmes híbridos de PAni – ITO  $\left(\frac{\Omega}{ppm}\right)$ .

Figura 44 – Gráficos da impedância real pela concentração de amônia (ppm). (a) 100 Hz, (b) 1000 Hz e (c) 10000 Hz.



A partir dos cálculos, observou-se que a melhor sensibilidade encontrada foi na frequência de 100 Hz, como pode ser observado na Tabela 2 e no gráfico da Figura 44. Desse modo, os resultados mostrados a seguir serão apresentados em função da melhor frequência, ou seja, 100Hz.

Tabela 2 – Sensibilidade em função das diferentes frequências.

Frequência (Hz)	Sensibilidade ( $\Omega$ / ppm)
102	3,1 x 10 <sup>5</sup>
10 <sup>3</sup>	$2,7 \ge 10^5$
104	1,0 x 10 <sup>5</sup>

As propriedades de detecção dos dispositivos  $PAni_{100-x}ITO_x$  foram testadas na presença do gás em regime de corrente alternada. A Figura 45 mostra a variação da condutividade elétrica normalizada inversamente,  $\sigma_x([NH_3 = 0]) / \sigma_x([NH_3])$ .

Na Figura 45 verifica-se que a condutividade elétrica do sistema  $PAni_{100-x}ITO_x$  diminui com o aumento da concentração de amônia, a variação da condutividade foi de aproximadamente duas ordens de grandezas (~ 10<sup>2</sup>). Observou-se também que a capacidade de detecção do sensor diminuiu com o aumento da concentração de ITO (Fig. 46a). Desse modo, apesar da adição de ITO diminuir a capacidade de detecção, esse material faz com que cada sensor apresente comportamento de limitação de corrente elétrica para diferentes valores de amônia, com exceção dos filmes  $PAni_{60}ITO_{40}$  e  $PAni_{50}ITO_{50}$  que apresentaram os mesmos comportamentos (Fig. 46b).

Figura 45 – Gráfico da resposta elétrica dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  em função da concentração de amônia e x. (a) variação de condutividade elétrica normalizada inversamente,  $\sigma_x([NH_3 = 0]) / \sigma_x([NH_3])$ , dos filmes de PAni-ITO exposto a diferentes concentrações de amônia de 0 até 35 ppm e (b) limitação de corrente elétrica ( $I_L$ ) para todas as amostras estudadas.



A Figura 46 mostra o gráfico dos resultados dos testes cíclicos dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$ para x igual a 0, 10, 20, 30, 40 e 50% na frequência de 100 Hz, essa frequência foi escolhida

devido a maior sensibilidade dos filmes na presença do gás amônia. A concentração de gás variou de 0 a 35 ppm, por 8 ciclos aplicados.

Figura 46 – Desempenho de detecção de filmes de PAni  $_{100-x}$ ITO<sub>x</sub> para x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50 % expostos a diferentes concentrações de amônia (0 a 35 ppm). O gráfico é um teste de 8 ciclos de filmes PAni  $_{100-x}$ ITO<sub>x</sub> em regime de corrente alternada.



Os resultados obtidos demonstraram que após a exposição à amônia, as condutividades elétricas dos filmes diminuíram rapidamente. Além disso, a resposta e o tempo de recuperação foram em torno de 2 min, independentemente do valor de x, o que permitiu uma boa reprodutibilidade do sinal elétrico. As setas presentes na Figura 46 demonstram o valor da variação da condutividade real dos sensores, quando há a variação de gás de 0 até 35 ppm. Estes resultados mostram que os múltiplos sensores (x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50) apresentam uma boa sensibili-

dade à variação de amônia. Em comparação com a medida DC os resultados dos testes ciclos demostraram que as medidas AC na frequência de 100 Hz apresentam um melhor resultado.

#### 5.5 Discussão parcial dos resultados

Os resultados experimentais apresentados neste capítulo demonstraram que os sensores híbridos orgânico-inorgânico formados de  $PAni_{100-x}ITO_x$ , onde x é a concentração de ITO, respondem eletricamente tanto em regime de corrente contínua quanto em regime de corrente alternada. No entanto, verificou-se que, por meio das medidas AC os sensores de  $PAni_{100-x}ITO_x$ apresentaram uma melhor resposta elétrica, ou seja, uma maior sensibilidade quando comparada ao outro tipo de medida. Esse resultado pode ser verificado nos gráficos da Figura 32 e Figura 45, onde, na medida DC para o filme PAni<sub>100</sub>ITO<sub>0</sub>, a variação da corrente elétrica foi de aproximadamente 101 A, enquanto que, para o mesmo filme na medida ac, a variação da condutividade elétrica foi de aproximadamente 10<sup>3</sup>, duas ordens de grandezas de diferença. Esse resultado mostra que, para o sensor de  $PAni_{100-x}ITO_x$  a medida mais indicada é a AC na frequência de 100 Hz. A título de comparação, também pode-se utilizar as medidas cíclicas, onde a diferença na variação da corrente elétrica para as medidas DC e a variação da condutividade para medidas AC chega a aproximadamente uma ordem de grandeza de diferença quando os filmes de concentrações iguais são comparados. Outros resultados importantes observados foram os de sensibilidade e reversibilidade. Desse modo, os sensores de  $PAni_{100-x}ITO_x$  possuem uma maior sensibilidade para a frequência de 100 Hz. Já a reversibilidade foi obtida por meio do teste cíclico e observou-se que todos os sensores são reversíveis até 8 vezes quando exposto a amônia. Neste contexto, a título de resumo, a Figura 47 mostra um fluxograma das análises realizadas neste capítulo.



Figura 47 – Fluxograma dos resultados dos filmes híbridos de  $PAni_{100-x}ITO_x$ , com x = 10, 20, 30, 40 e 50%.

## 6 MODELOS TEÓRICO EXPERIMEN-TAIS

Os filmes finos híbridos de  $PAni_{100-x}ITO_x$  podem ser considerados como sistemas desordenados heterogêneos. Dessa maneira, este capítulo apresenta os estudos dessas características por meio dos modelos teóricos-experimentais. Os modelos estudados foram: modelo baseado em circuito resistor-capacitor (RC) paralelo, bem como modelos teórico-experimentais (hopping e EMA).

#### 6.1 Modelo fenomenológico de Havrilliak-Negami (HN)

Para encontrar o modelo fenomenológico que melhor representou os fenômenos físicos do sistema de  $PAni_{100-x}ITO_x$  com x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%. Foram feitos os ajustes teórico-experimentais dos componentes Z'(f) e Z''(f), por meio da Equação (28) utilizando o programa *Mathcad* 8. A Equação (28) é uma variação da Equação (13), com uma alteração caracterizada por uma soma de um termo referente a um circuito RC o qual representa a interface de PAni-ITO.

$$Z^{*}(\omega) = \frac{R_{1}}{1 + (i\omega . R_{1}C_{1})^{\alpha}} + \frac{R_{2}}{1 + i\omega . R_{2}C_{2}}$$
(28)

Na Equação (28),  $C_1$ ,  $R_1$  e  $\alpha_1$  se referem, respectivamente, à capacitância, resistência e o parâmetro alfa da matriz PAni. Ademais,  $C_2$  e  $R_2$  são referentes, respectivamente, a capacitância e resistência da contribuição da interface matriz PAni-ITO.

As curvas de ajustes de Z'(f) e Z"(f) dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  fora apresentadas no Cap. 5, por meio dos diagramas de *Argand*. Na Figura 48 é ilustrado o gráfico do ajustes teórico-experimentais obtidos da curva Z'(f) e Z"(f) referente ao filme com  $PAni_{80}ITO_{20}$ , o qual justifica a escolha do modelo de *Cole-Cole*. Esse filme foi escolhido de forma aleatória para demostrar o melhor ajuste. Esse resultado foi semelhante para todos os filmes com e sem a presença de amônia.

Figura 48 – ajustes fenomenológico do filme de PAni<sub>80</sub>ITO<sub>20</sub>, com os modelos de *Debye*, *Cole*. *Cole*, *Davidson-Cole* e *Havriliak-Negami*.



A Figura 48, demonstra que o melhor resultado para o ajuste teórico-experimental dos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> foi o de *Cole-Cole* ( $\alpha \neq 1$ ;  $\beta = 1$ ). Sendo assim, esse modelo se ajustou melhor em todas as medidas feitas com e sem a presença de amônia, pois os ajustes teórico-experimentais ficaram mais próximos dos resultados. Abaixo na tabela Tabela 3 e Tabela 4 são apresentados os parâmetros utilizados nos ajustes a partir do modelo fenomenológico de Cole-Cole para cada filme de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> com x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%, na presença ou não de amônia [150].

Tabela 3 – Parâmetros referentes aos ajustes das curvas experimentais ac, sem a exposição ao gás amônia dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  com x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%. Parâmetro de ajuste  $C_2 = 1.7 \times 10^{-11} \text{ F.}$ 

				0.000/2
Pani <sub>100-x</sub> ITO <sub>x</sub>	$R_1 (10^4 \Omega)$	$R_2 (10^4 \Omega)$	C <sub>1</sub> (10 <sup>-11</sup> F)	α
Pani <sub>100</sub> ITO <sub>0</sub>	48,47	62,24	9,85	0,80
Pani <sub>90</sub> ITO <sub>10</sub>	18,98	45,02	9,52	0,78
Pani <sub>80</sub> ITO <sub>20</sub>	8,85	22,98	9,00	0,76
Pani <sub>70</sub> ITO <sub>30</sub>	4,81	19,31	8,48	0,73
Pani <sub>60</sub> ITO <sub>40</sub>	2,35	14,57	8,37	0,71
Pani <sub>50</sub> ITO <sub>50</sub>	2,31	13,91	8,33	0,69

Por meio das Tabela 3 verifica-se que com o aumento da concentração de nanopartículas de ITO os filmes tornam-se menos resistivos e capacitivos. Porém, a capacitância ( $C_2$ ) apresentou

valor fixo de C<sub>2</sub> = 1,7 x  $10^{-11}$  F. Portanto, quanto maior a quantidade de nanopartículas de ITO mais desordenado o material se torna, já que o valor de alfa ( $\alpha$ ) diminui.

Pani <sub>100-x</sub> ITO <sub>x</sub>	Parâmetros	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm	30 ppm	35 ppm
Pani <sub>100</sub> ITO <sub>0</sub>	$R_1 (10^6 \Omega)$	0,58	1,82	2,22	2,79	3,23	3,23	3,23
	$\mathrm{R}_2(10^6\Omega)$	2,58	4,13	6,32	7,02	8,21	8,21	8,21
	C <sub>1</sub> (10 <sup>-12</sup> F)	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19
	α	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
	$R_1 (10^6 \Omega)$	0,46	1,49	2,28	2,94	2,94	2,94	2,94
Pani <sub>90</sub> ITO <sub>10</sub>	$\mathrm{R}_2(10^6\Omega)$	3,13	5,67	6,69	8,57	8,57	8,57	8,57
	C <sub>1</sub> (10 <sup>-12</sup> F)	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12
	α	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78
	$R_1 (10^6 \Omega)$	0,39	1,62	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44
Pani <sub>80</sub> ITO <sub>20</sub>	$\mathrm{R}_2(10^6\Omega)$	3,78	6,36	8,89	8,89	8,89	8,89	8,89
00 20	C <sub>1</sub> (10 <sup>-12</sup> F)	3,95	3,95	3,95	3,95	3,95	3,95	3,95
	α	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76
	$\mathrm{R}_{1}\left(10^{6}\Omega ight)$	0,35	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12
Pani <sub>70</sub> ITO <sub>30</sub>	$\mathrm{R}_2(10^6\Omega)$	4,15	9,12	9,12	9,12	9,12	9,12	9,12
	C <sub>1</sub> (10 <sup>-12</sup> F)	4,54	4,54	4,54	4,54	4,54	4,54	4,54
	α	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73
	$\mathrm{R}_{1}\left(10^{6}\Omega ight)$	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
Pani <sub>60</sub> ITO <sub>40</sub>	$\mathrm{R}_2(10^6\Omega)$	9,25	9,25	9,25	9,25	9,25	9,25	9,25
	$C_1 (10^{-12} \text{ F})$	5,32	5,32	5,32	5,32	5,32	5,32	5,32
	α	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
	$\mathrm{R}_{1}\left(10^{6}\Omega ight)$	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Pani ITO	$\mathrm{R}_2(10^6\Omega)$	9,25	9,25	9,25	9,25	9,25	9,25	9,25
1 am <sub>50</sub> 110 <sub>50</sub>	$C_1 (10^{-12} \text{ F})$	5,39	5,39	5,39	5,39	5,39	5,39	5,39
	α	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69

Tabela 4 – Parâmetros referentes aos ajustes das curvas experimentais ac, exposto ao gás amônia dos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> com x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%. Parâmetro de ajuste  $C_2 = 8.3 \times 10^{-11} \text{ F.}$ 

Na Tabela 4 observa-se que, com o aumento da concentração de amônia também ocorre aumentos nos valores das resistências (R) de todos os sensores de  $PAni_{100-x}ITO_x$ , uma vez que ocorre a desdopagem do material ativo do sensor [131]. Comparando os valores das capacitâncias, das resistências e desordem entres os filmes com a mesma concentração de ITO, percebe-se que as capacitâncias e a desordem permanecem constantes. Já as resistências (R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>) aumentam os valores até o ponto em que ocorre a limitação de corrente elétrica, ou seja, R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> permanecem constantes.

Ao comparar a Tabela 3 e Tabela 4, conclui-se que a desordem do material permaneceu constante para os sensores de  $PAni_{100-x}ITO_x$  com e sem a exposição de amônia. Esse resultado demonstra que apenas as nanopartículas de ITO estão influenciando na desordem ( $\alpha$ ) dos sensores. Assim, por meio das tabelas 3 e 4 é possível obter os gráficos de resistência, capacitância

e parâmetro de desordem (Figura 49), já que foram os únicos que apresentaram variações consideráveis nos valores.

Figura 49 – Parâmetros das resistências R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> obtidos por meio dos ajustes teórico-experimentais com e sem a exposição ao gás amônia dos sensores híbridos de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub>, para x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%. (a) PAni<sub>100</sub>ITO<sub>0</sub>, (b) PAni<sub>90</sub>ITO<sub>10</sub>, (c) PAni<sub>80</sub>ITO<sub>20</sub>, (d) PAni<sub>70</sub>ITO<sub>30</sub>, (e) PAni<sub>60</sub>ITO<sub>40</sub> e (f) PAni<sub>50</sub>ITO<sub>50</sub> expostos ao gás amônia. Por fim, (g) sensores de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> sem exposição ao gás amônia.





Figura 50 – Parâmetro da capacitância C<sub>1</sub> obtidos por meio dos ajustes teórico-experimentais com e sem a exposição ao gás amônia dos sensores híbridos de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub>, para x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%. (a) sensores de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> sem exposição ao gás amônia e (b) sensores de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> com exposição ao gás amônia.



Figura 51 – Parâmetro de desordem ( $\alpha$ ) dos filmes híbridos de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub>, para x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%.



Os resultados dos ajustes teóricos-experimentais baseados no modelo fenomenológico de *Cole-Cole* demonstraram que as resistências ( $R_1 \ e \ R_2$ ) e a capacitância ( $C_1$ ) diminuem com a adição de nanopartículas de ITO, mas aumentam quando expostos as diferentes concentrações do gás amônia. Esses resultados foram apresentados na Figura 49 e Figura 50. Já os resultados dos parâmetros de desordem dos filmes, observou-se que o filme produzido apenas com PAni possui uma menor desordem quando comparado com os filmes que apresentam ITO na sua composição, ou seja, os filmes com PAni-ITO ficam mais desordenados com a adição das nanopartículas de ITO. Ainda é possível observar que, o gás amônia não está influenciando no valor da desordem ( $\alpha$ ) do sistema PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> porém, o gás influenciou diretamente na resistência dos filmes. Esse resultado pode ser observado por meio da Figura 51 e corroborado com os resultados apresentados pelo MEV da Figura 27 do Cap. 5.

#### 6.2 Modelo de salto (*hopping*)

O modelo de saltos (*hopping* foi utilizado para verificar o processo de condução em massa dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$ , ou seja, se as nanopartículas de ITO estão facilitando ou não no fluxo de elétrons dos filmes híbridos.

Para o estudo do processo de condução em massa de filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$ , assumimos que a condutividade ( $\sigma_{dc}$ ) é diretamente proporcional à concentração de ITO, [x], por meio de um processo de salto eletrônico descrito nas referências [131], [146], [152]. Portanto, considera-se a seguinte dependência de  $\sigma_{dc}$ :

$$\sigma_{dc} \approx v_0^{-1} \frac{c.e^2}{akT} \tag{29}$$

onde T é temperatura, a é a distância de salto, c é a densidade de portadores / átomos,  $v_0$  é a frequência de salto, k é a constante de Boltzmann e *''e''* é a carga eletrônica [146], [152], [129]. Para o salto eletrônico considera-se a seguinte dependência:

$$v_0 \approx e^{-\gamma a} \tag{30}$$

em que a frequência de salto ( $v_0$ ) deve ser exponencialmente dependente da distância de salto *''a/'*, com o valor constante de  $\gamma$  [131].

As Equação (29) e Equação (30) sugerem uma dependência de  $\sigma_{dc}$  na concentração de ITO, *i.e*, na proporção de PAni-ITO. Esta dependência pode ser explicada pela adição das nanopartículas de ITO, processo esse que introduziu novos centros de saltos para os portadores de carga, diminuindo assim a distância de salto [131], [146], [152]. Em relação à dependência da concentração de ITO, dois casos podem ser considerados: o primeiro, em que a concentração de portadores saltando muda proporcionalmente com a [x]; e o segundo, em que a concentração de portadores saltando permanece constante independente da [x]. No primeiro caso, usando a

Equação (29) e Equação (30), temos uma dependência geral de  $\sigma_{dc}$  [146]:

$$Log \frac{\sigma_{dc}}{[x]^{4/3}} \approx k_1 [x]^{1/3}$$
 (31)

no segundo caso, temos:

$$Log \frac{\sigma_{dc}}{[x]^{1/3}} \approx k_2 [x]^{1/3}$$
 (32)

Na Equação (31) e Equação (32),  $k_1$  e  $k_2$  são constantes dimensionalmente diferentes. Assim, utilizou-se [x] = 0, 10, 20, 30, 40 e 50 %, e foi verificado que a Equação (31) fornece um melhor ajuste, ou seja, com um desvio-padrão (SD) menor do que com a Equação (32). uma descrição detalhada dessas equações é apresentada na referência [152].

A Figura 52 mostra o resultado do modelo de salto (*hopping*) para os dois casos estudados, ou seja, verificou-se se as nanopartículas de ITO influenciaram ou não na formação da concentração de portadores de salto.

Figura 52 – Concentração dos portadores de salto Log  $\frac{\sigma_{dc}}{[x]^n} \approx k_1 [x]^n$  como função de  $x^{\frac{1}{3}}$  para n = 1/3 or 4/3 com x variando de 0-50 % e o desvio padrão correspondente (SD).



A Equação (31) fornece um melhor ajuste, com um desvio padrão menor do que a Equação (32) para os filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  com diferentes concentrações de x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%. Desse modo, conclui-se que a concentração de portadores de salto depende essencialmente da concentração de x utilizada no princípio de operação do dispositivo.

# 6.3 Modelo de aproximação de meio efetivo (*Effective Medium Approximation*)

O *Effective Medium Approximation* – EMA foi anteriormente proposto por Maxwell-Garnett e adaptado por Bianchi *et al.* Esse modelo é utilizado em sistemas desordenados, tal como o sistema de  $PAni_{100-x}ITOx$  apresentado neste trabalho, o qual possui ilhas condutores (ITO) embebidas em uma matriz condutora de PAni. O cálculo do EMA foi feito utilizando a adaptação proposta por Bianchi *et al.* 

Em adição, são atribuídos valores médios efetivos das permissividades complexas das ilhas condutoras (ITO - meio 1) e da matriz semicondutiva (PAni - meio 2). Assim, assumindo que as ilhas condutoras eram esféricas e que  $\eta$  é a concentração relativa em termos de fração volumétrica, pode-se determinar a permissividade complexa ( $\epsilon_e^*$ ) do meio heterogêneo utilizando a seguinte equação [131]:

$$\left(\frac{\epsilon_e^* - \epsilon_a^*}{\epsilon_e^* + 2\epsilon_a^*}\right) = \eta \left(\frac{\epsilon_e^* - \epsilon_b^*}{\epsilon_e^* + 2\epsilon_b^*}\right)$$
(33)

onde,  $\epsilon_1^*$  é a permissividade do ITO e  $\epsilon_2^*$  é a permissividade da PAni. Desse modo, a condutividade do meio efetivo é representada por:

$$\sigma^* = i\omega\epsilon_e^* \tag{34}$$

Levando em consideração que o meio 1 é puramente condutivo, temos que  $\epsilon_1^*$  pode ser representada por:

$$\epsilon_1^* = -\frac{i\sigma_1}{\omega} \tag{35}$$

 $\sigma_1$  é a condutividade real. Considerando ainda que o meio 2 é desordenado e incorpora a componente dielétrica da permissividade  $\epsilon_2^*$ , temos a seguinte equação:

$$\epsilon_2^*(\omega) = \epsilon_2'(\omega) - \frac{i\sigma_2^*(\omega)}{\omega}$$
(36)

Assim sendo, substituindo a Equação (33), Equação (35) e Equação (36) na Equação (34), obtém-se a condutividade complexa efetiva da amostra, conforme a Equação (37) [131]:

$$\sigma^{*}(\omega) = \left[\epsilon_{2}^{\prime} - \frac{i\sigma_{2}^{*}(\omega)}{\omega}\right] \frac{2(1-\eta)[\epsilon_{2}^{\prime} - (i\sigma_{2}^{*}(\omega)/\omega)] - (1+2\eta)i\sigma_{1}(\omega)/\omega}{(2+\eta)[\epsilon_{2}^{\prime} - (i\sigma_{2}^{*}(\omega)/\omega)] - (1-\eta)i\sigma_{1}(\omega)/\omega}$$
(37)

Por isso, temos que  $\eta$  é a fração de volume de ilhas condutoras (ITO) ( $0 \le x \le 1$ ),  $\epsilon'_1$  é a permissividade das inclusões de ITO,  $\epsilon'_2$  é a permissividade da matriz semicondutiva PAni,  $\sigma_1$  é a condutividade das ilhas condutoras de ITO e  $\sigma_2$  é a condutividade complexa da matriz (PAni). As medidas experimentais da condutividade do ITO e da PAni (Fig. 37(a)) foram utilizados como, respectivamente,  $\sigma_1(\omega)$  e  $\sigma'_2(\omega)$ .

Por meio da Equação (37) foi possível fazer os ajustes teóricos-experimentais da condutividade dos filmes de  $PAni_{100-x}ITOx$  com e sem a presença de amônia. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 53 abaixo.

Figura 53 – Gráficos experimentais de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  da condutividade complexa dos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub>, onde as linhas representam os ajustes teórico-experimentais. (a) PAni<sub>100</sub>ITO<sub>0</sub>, (b) PAni<sub>90</sub>ITO<sub>10</sub>, (c) PAni<sub>80</sub>ITO<sub>20</sub>, (d) PAni<sub>70</sub>ITO<sub>30</sub>, (e) PAni<sub>60</sub>ITO<sub>40</sub> e (f) PAni<sub>50</sub>ITO<sub>50</sub>





Com o cálculo do EMA foi possível observar que a condutividade real do sistema híbrido de PAni<sub>100-x</sub>ITOx apresenta uma aumento na variação da condutividade real ( $\sigma'$ ), quando comparou-se o valor mínimo (0 ppm) e máximo (35 ppm) da condutividade de cada sensor. A condutividade imaginária, não apresentou nenhum padrão na variação da condutividade quando comparou-se o valor mínimo (0 ppm) e máximo (35 ppm). Os ajuste da condutividade real ( $\sigma'$ ) e imaginária ( $\sigma''$  apresentaram pouco desvio dos valores experimentais obtidos para cada sensor de PAni<sub>100-x</sub>ITOx. Ainda por meio dos ajustes teóricos-experimentais é possível obter os valores da constante dielétrica K, a fração volumétrica de ilhas condutoras  $\eta$  e a condutividade  $\sigma_{dc}$ . A Tabela 5, Tabela 6, Tabela 7, Tabela 8, Tabela 9, Tabela 9 e Tabela 10, mostram esses resultados para cada filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITOx ( $0 \le x \le 50$ ).

Tabela 5 – Parâmetros obtidos por meio dos ajustes das curvas experimentais de condutividade ac das amostras, a partir da Equação (37), na presença de diferentes concentrações de amônia dos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITOx, com L = 33  $\mu$ m e x = 0%.

[NH <sub>3</sub> ] (ppm)	к	η	σ <sub>PAni</sub> (S/m)	σ <sub>ITO</sub> (S/m)
0	4,6	0	1,1 x 10 <sup>-3</sup>	0
5	4,2	0	3,1 x 10 <sup>-4</sup>	0
10	3,5	0	4,8 x 10 <sup>-5</sup>	0
15	3,1	0	3,9 x 10 <sup>-5</sup>	0
20	2,2	0	3,2 x 10 <sup>-5</sup>	0
25	1,7	0	2,8 x 10 <sup>-5</sup>	0
30	1,7	0	2,8 x 10⁻⁵	0
35	1,7	0	2,8 x 10 <sup>-5</sup>	0

Tabela 6 – Parâmetros obtidos por meio dos ajustes das curvas experimentais de condutividade ac das amostras, a partir da Equação (37), na presença de diferentes concentrações de amônia dos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITOx, com L = 33  $\mu$ m e x = 10%.

[NH <sub>3</sub> ] (ppm)	К	η	σ <sub>PAni</sub> (S/m)	σ <sub>ITO</sub> (S/m)
0	5,9	9	1,9 x 10 <sup>-3</sup>	5,3 x 10 <sup>-3</sup>
5	5,5	9	3,2 x 10 <sup>-4</sup>	5,3 x 10 <sup>-3</sup>
10	5,1	9	5,2 x 10 <sup>-5</sup>	5,3 x 10 <sup>-3</sup>
15	4,6	9	4,6 x 10⁻⁵	5,3 x 10 <sup>-3</sup>
20	4,0	9	3,8 x 10⁻⁵	5,3 x 10 <sup>-3</sup>
25	4,0	9	3,8 x 10 <sup>-5</sup>	5,3 x 10 <sup>-3</sup>
30	4,0	9	3,8 x 10⁻⁵	5,3 x 10 <sup>-3</sup>
35	4,0	9	3,8 x 10 <sup>-5</sup>	5,3 x 10 <sup>-3</sup>

Tabela 7 – Parâmetros obtidos por meio dos ajustes das curvas experimentais de condutividade ac das amostras, a partir da Equação (37), na presença de diferentes concentrações de amônia dos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITOx, com L = 33  $\mu$ m e x = 20%.

[NH <sub>3</sub> ] (ppm)	К	η	σ <sub>PAni</sub> (S/m)	σ <sub>ιτο</sub> (S/m)
0	8,4	21	3,0 x 10 <sup>-3</sup>	6,4 x 10 <sup>-3</sup>
5	7,6	21	3,8 x 10 <sup>-4</sup>	6,4 x 10 <sup>-3</sup>
10	7,2	21	8,7 x 10 <sup>-5</sup>	6,4 x 10 <sup>-3</sup>
15	6,8	21	7,9 x 10 <sup>-5</sup>	6,4 x 10 <sup>-3</sup>
20	6,8	21	7,9 x 10⁻⁵	6,4 x 10 <sup>-3</sup>
25	6,8	21	7,9 x 10⁻⁵	6,4 x 10 <sup>-3</sup>
30	6,8	21	7,9 x 10 <sup>-5</sup>	6,4 x 10 <sup>-3</sup>
35	6,8	21	7,9 x 10 <sup>-5</sup>	6,4 x 10 <sup>-3</sup>

Tabela 8 – Parâmetros obtidos por meio dos ajustes das curvas experimentais de condutividade ac das amostras, a partir da Equação (37), na presença de diferentes concentrações de amônia dos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITOx, com L = 33  $\mu$ m e x = 30%.

[NH <sub>3</sub> ] (ppm)	κ	η	σ <sub>PAni</sub> (S/m)	σ <sub>ITO</sub> (S/m)
0	9,4	31	5,1 x 10 <sup>-3</sup>	7,1 x 10 <sup>-3</sup>
5	8,9	31	4,5 x 10 <sup>-4</sup>	7,1 x 10 <sup>-3</sup>
10	8,5	31	2,5 x 10 <sup>-4</sup>	7,1 x 10 <sup>-3</sup>
15	8,5	31	2,5 x 10 <sup>-4</sup>	7,1 x 10 <sup>-3</sup>
20	8,5	31	2,5 x 10 <sup>-4</sup>	7,1 x 10 <sup>-3</sup>
25	8,5	31	2,5 x 10 <sup>-4</sup>	7,1 x 10 <sup>-3</sup>
30	8,5	31	2,5 x 10 <sup>-4</sup>	7,1 x 10 <sup>-3</sup>
35	8,5	31	2,5 x 10 <sup>-4</sup>	7,1 x 10 <sup>-3</sup>

Tabela 9 – Parâmetros obtidos por meio dos ajustes das curvas experimentais de condutividade ac das amostras, a partir da Equação (37), na presença de diferentes concentrações de amônia dos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITOx, com L = 33  $\mu$ m e x = 40%.

[NH <sub>3</sub> ] (ppm)	К	η	σ <sub>PAni</sub> (S/m)	σ <sub>ιτο</sub> (S/m)
0	10,2	42	7,0 x 10 <sup>-3</sup>	8,7 x 10 <sup>-3</sup>
5	9,6	42	5,3 x 10 <sup>-4</sup>	8,7 x 10 <sup>-3</sup>
10	9,6	42	5,3 x 10 <sup>-4</sup>	8,7 x 10 <sup>-3</sup>
15	9,6	42	5,3 x 10 <sup>-4</sup>	8,7 x 10 <sup>-3</sup>
20	9,6	42	5,3 x 10 <sup>-4</sup>	8,7 x 10 <sup>-3</sup>
25	9,6	42	5,3 x 10 <sup>-4</sup>	8,7 x 10 <sup>-3</sup>
30	9,6	42	5,3 x 10 <sup>-4</sup>	8,7 x 10 <sup>-3</sup>
35	9,6	42	5,3 x 10 <sup>-4</sup>	8,7 x 10 <sup>-3</sup>

Tabela 10 – Parâmetros obtidos por meio dos ajustes das curvas experimentais de condutividade ac das amostras, a partir da Equação (37), na presença de diferentes concentrações de amônia dos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITOx, com L = 33  $\mu$ m e x = 50%.

[NH <sub>3</sub> ] (ppm)	к	η	σ <sub>PAni</sub> (S/m)	σ <sub>ITO</sub> (S/m)
0	10,5	51	7,4 x 10 <sup>-3</sup>	9,1 x 10 <sup>-3</sup>
5	10,1	51	5,5 x 10 <sup>-4</sup>	9,1 x 10 <sup>-3</sup>
10	10,1	51	5,5 x 10 <sup>-4</sup>	9,1 x 10 <sup>-3</sup>
15	10,1	51	5,5 x 10 <sup>-4</sup>	9,1 x 10 <sup>-3</sup>
20	10,1	51	5,5 x 10 <sup>-4</sup>	9,1 x 10 <sup>-3</sup>
25	10,1	51	5,5 x 10 <sup>-4</sup>	9,1 x 10 <sup>-3</sup>
30	10,1	51	5,5 x 10 <sup>-4</sup>	9,1 x 10 <sup>-3</sup>
35	10,1	51	5,5 x 10 <sup>-4</sup>	9,1 x 10 <sup>-3</sup>

Os resultados apresentados nas Tabs. 5 a 10 mostram que, à medida que a fração volumétrica de nanopartículas de ITO (x) aumenta, a constante dielétrica K de  $PAni_{100-x}ITO_x$  também aumenta. No entanto, quando há adição de amônia o valor de K diminui até estabilizar, ou seja, a estabilidade ocorre para valores de amônia correspondentes a limitação de corrente elétrica. Os valores de  $\sigma_{dc}$  ficaram próximos dos obtidos experimentalmente, e diminui com o aumento da concentração de amônia até o valor que corresponde a limitação de corrente elétrica. Esses resultados corroboram com os obtidos experimentalmente, apresentados no Capítulo 5.

A Figura 54, Figura 55 e Figura 57 mostram o comportamento da constante dielétrica K, da fração volumétrica  $\eta$  e da condutividade  $\sigma_{dc}$  para os filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> na presença de diferentes concentrações de amônia. Esses gráficos foram obtidos por meio dos parâmetros presentes nas tabelas 5 a 10, e foram feitos para todos os filmes, ou seja, x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%.

Figura 54 – Gráficos da constante dielétrica K dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  para diferentes concentrações de amônia. (a) 0 ppm, (b) 5 ppm, (c) 10 ppm, (d) 15 ppm, (e) 20 ppm, (f) 25 ppm, (g) 30 ppm e (h) 35 ppm.





A Figura 54 mostra os ajustes da constante dielétrica obtidos por meio do EMA, para todos os filmes de PAni – ITO, com e sem a presença de amônia. Por meio dos gráficos e das tabelas 5 a 10 observou-se que, o valor de K aumenta com a adição das nanopartículas de ITO, ou seja, está diretamente ligada a concentração de ITO. Ainda devido ao gás amônia esses valores tendem a saturar nas concentrações de amônia já observada anteriormente no Capítulo 5. Desse modo, os resultados experimentais para a constante dielétrica estão de acordo com os ajustes teóricos experimentais.

A Figura 55 mostra os resultados obtidos para a fração volumétrica das nanopartículas de ITO na matriz de PAni.

Figura 55 – Gráficos da fração volumétrica  $\eta$  dos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> para x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%.



Os resultados obtidos mostram que houve um pequeno desvio dos valores experimentais utilizados. Os valores teóricos obtidos para cada filme foram:  $PAni_{100}ITO_0$ ,  $\eta = 0\%$ ;  $PAni_{90}ITO_{10}$ ,  $\eta = 9\%$ ;  $PAni_{80}ITO_{20}$ ,  $\eta = 21\%$ ;  $PAni_{70}ITO_{30}$ ,  $\eta = 31\%$ ;  $PAni_{60}ITO_{40}$ ,  $\eta = 42\%$ ; e  $PAni_{50}ITO_{50}$ ,  $\eta = 51\%$ . No entanto, o desvio foi baixo e permaneceu dentro da incerteza experimental de 10%. A Figura 56 mostra o resultado obtido para a condutividade das nanopartículas de ITO.

Figura 56 – Gráfico da condutividade das nanopartículas de ITO ( $\sigma_{ITO}$ ) dos filmes de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub> com x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%.



Os resultados obtidos para a condutividade das nanopartículas de ITO ( $\sigma_{ITO}$ ) demonstram que não há uma linearidade no valor da condutividade. Ademais, observou-se que na presença de diferentes concentrações de amônia a condutividade do ITO permanece constante, ou seja, com o valor inicial dos sensores sem a exposição ao gás amônia. No entanto, este mesmo resultado não ocorreu para a condutividade da PAni ( $\sigma_{PAni}$ ), como demonstrado por meio de gráficos na Figura 57.







A partir da Figura 57, percebe-se que  $\sigma_{PAni}$  varia levemente para todos os filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$  com x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50% para as diferentes concentrações de amônia.  $\sigma_{dc}$  assume os valores de 1,1 x  $10^{-3}$  S/m (x = 0%) e 7,4 x  $10^{-3}$  S/m (x = 50%), a 0 ppm; 3,1 x  $10^{-4}$  S/m (x = 0%) e 5,5 x  $10^{-4}$  S/m (x = 50%), a 5 ppm; 4,8 x  $10^{-5}$  S/m (x = 0%) e 5,5 x  $10^{-4}$  S/m (x = 50%), a 10 ppm; 3,9 x  $10^{-5}$  S/m (x = 0%) e 5,5 x  $10^{-4}$  S/m (x = 50%), a 10 ppm; 3,9 x  $10^{-5}$  S/m (x = 0%) e 5,5 x  $10^{-4}$  S/m (x = 50%), a 15 ppm; 3,2 x  $10^{-5}$  S/m (x = 0%) e 5,5 x  $10^{-4}$  S/m (x = 50%), a 20 ppm; 2,8 x  $10^{-5}$  S/m (x = 0%) e 5,5 x  $10^{-4}$  S/m (x = 50%), a 30 ppm; e 2,8 x  $10^{-5}$  S/m (x = 0%) e 5,5 x  $10^{-4}$  S/m (x = 50%), a 35 ppm. A maior variação na condutividade ocorreu para as concentrações de amônia igual e acima de 10 ppm. Esses resultados também mostram que a curva de  $\sigma_{PAni}$ , possui um comportamento parecido

com o da teoria de percolação, ou seja, as curvas apresentam três regiões distinta. A primeira região (I) representa a parte em que a matriz de PAni comanda o comportamento elétrico do sistema; a segunda região (II) representa a parte em que a matriz de PAni e as nanopartículas de ITO comandam de forma "igual" o comportamento elétrico do sistema; por fim, a terceira região (III) representa a parte em que as nanopartículas de ITO comando o comportamento elétrico do sistema.

#### 6.4 Discussão parcial dos resultados

Utilizando os ajustes teóricos-experimentais obtidos a partir dos modelos de Havriliak-Negami, hopping e Effective Medium Approximation é possível concluir que, devido à presença das nanopartículas de ITO há formação de um sistema heterogêneo (PAni-ITO) de ilhas condutoras formadas por domínios de ITO inseridas em uma matriz semicondutiva de PAni. Conforme foi mostrado pelo modelo fenomenológico de Havriliak-Negami e confirmado pelas imagens do MEV, o ITO causou o aumento da desordem do sistema híbrido, ou seja, quanto maior a concentração das nanopartículas de ITO menor é o valor de  $\alpha$ . Assim, considerando que o sistema PAni-ITO é extremamente desordenado, foi possível a aplicação do modelo hopping, proposto por Dyre, que identificou que a presença do ITO gera o aumento da concentração de portadores de salto, o que facilita o fluxo de portadores de cargas entre os sítios vizinhos, levando ao aumento de condutividade elétrica. A presença de ITO também leva à diminuição da resistência do sistema PAni-ITO mostrado por meio dos modelos fenomenológicos acima citados, de modo que, também foi observado um aumento na condutividade de devido a mudança na estrutura do sistema híbrido. Esse aumento na condutividade ocorreu devido a formação de caminhos condutivos formados pela hibridização da PAni e do ITO. A formação desses caminhos foi observada nos gráficos de baixo regime de percolação. O modelo de aproximação do meio efetivo (EMA) é aplicado para estudos da caracterização elétrica de um material macroscopicamente homogêneo, mas microscopicamente não homogêneo, como ocorre no sistema híbrido de  $PAni_{100-x}ITO_x$ . Portanto, considera-se que o sistema híbrido formado por PAni – ITO é heterogêneo composto por ilhas condutoras (nanopartículas de ITO) imersas em uma matriz semicondutiva de PAni. Assim, observou-se que, o valor da constante dielétrica K aumenta com a adição de nanopartículas de ITO, porém esse valor diminui até permanecer constante com o aumento da exposição à amônia. Também verificou-se que, a fração volumétrica  $\eta$  obtida está de acorda com a utilizada experimentalmente, já que o resultado ficou dentro dos 10% de incerteza. Por fim, o resultado de  $\sigma_{dc}$  está de acordo com os obtidos e apresentados no Capítulo 5, ou seja, quanto maior a concentração de ITO menor é o valor de limitação de corrente elétrica obtido. Enfim, por meio dos ajustes foi possível relacionar os resultados obtidos experimentalmente com os resultados teóricos. Neste contexto, a título de resumo, a Figura 58 mostra um fluxograma dos ajustes teóricos-experimentais apresentados neste capítulo.





## 7 CONCLUSÃO

Este trabalho contribuiu no desenvolvimento de uma nova forma de medição elétrica de sensor híbrido flexível impresso para detecção de amônia. Essa medida baseou-se no ajuste do desempenho de detecção de gás, que dependeu da mudança de condutividade elétrica da PAni e da condutividade elétrica das nanopartículas de ITO, ou seja, cada sensor exibiu uma limitação de corrente elétrica para um determinado valor de ppm. Os sensores apresentaram características de flexibilidade, reprodutibilidade e estabilidade com e sem a presença de gás amônia, tanto em regime de corrente contínua (dc) quanto em regime de corrente alternada (ac). Além da facilidade de fabricação e do baixo custo associados à fabricação dos sensores híbridos de PAni<sub>100-x</sub>ITO<sub>x</sub>, foram observadas algumas características gerais dos sistemas, tais como: ausência de efeitos de eletrodos e/ou interface nos sensores de PAni – ITO, observados por meio das propriedades elétricas extraídas de curvas de corrente vs. tensão e de espectroscopia de impedância;

- De acordo com os dados obtidos em corrente contínua e alternada, a maior sensibilidade dos sensores ocorreu para medidas ac na frequência de uma frequência ótima de Hz;
- Os testes cíclicos mostraram que os sensores possuem um bom tempo de resposta ao gás amônia e uma rápida reversibilidade quando expostos a jato durante alguns minutos;
- O modelo fenomenológico de Cole-Cole dos sensores de PAni<sub>(100-x)</sub>ITO<sub>x</sub> conferiu o caráter desordenado aos sistemas. A resistência do sensor diminuiu com o aumento da concentração das nanopartículas de ITO, porém aumentou com a exposição ao gás amônia até o ponto de estabilidade e a capacitância manteve-se constante. Este resultado foi similar a outros descritos na literatura para filmes à base de polianilina e nanopartículas de ITO;
- Os resultados do modelo de hopping mostraram que à concentração dos portadores de saltos dos sensores de PAni<sub>(100-x)</sub>ITO<sub>x</sub> está diretamente ligada a concentração de ITO utilizada na fabricação dos sensores;
- Utilizando o modelo de aproximação do meio efetivo (EMA), observou-se que a constante dielétrica K e a condutividade σ<sub>dc</sub> aumentaram com o aumento da concentração de ITO, mas diminui com o aumento da concentração de amônia. E por fim, a fração volumétrica η ficou de acordo com os valores experimentais utilizados;

Desse modo, com os resultados obtidos para os sensores de  $PAni_{100-x}ITO_x$  com x = 0, 10, 20, 30, 40 e 50%, pode-se concluir que todos os sensores possuem a capacidade de detectar

diferentes concentrações de amônia, ou seja, indicando níveis que variam de 0 a 25 ppm. Para a detecção desse gás, os sensores apresentam características de limitadores de corrente elétrica. Assim, estas descobertas sugerem direções para futuras pesquisas sobre o desenvolvimento de sistemas heterogêneos nos quais uma variação de corrente elétrica é desejada para melhorar a sensibilidade e a estabilidade da produção escalável de sensores híbridos funcionais.

A título de ilustração, a Figura 59 mostra o princípio de funcionamento dos sensores por meio de dois gráficos e uma ilustração. A Fig. 57(a) exibe o comportamento da corrente elétrica dos sensores, onde  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$  e  $x_5$  referem-se aos pontos onde ocorre a limitação de corrente elétrica (I*L*) em função das diferentes concentrações de NH<sub>3</sub>. A Fig. 57(b) mostra o comportamento linear da limitação de corrente elétrica e por fim, a Fig. 57(c) é a ilustração do comportamento do sensor quando exposto ao gás amônia.

Figura 59 – Desempenho elétrico e princípio de funcionamento de um novo sensor de amônia híbrido de PAni - ITO. (a) comportamento da corrente elétrica dos sensores, onde x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub> e x<sub>5</sub> referem-se aos pontos onde ocorre a limitação de corrente elétrica (*IL*) em função das diferentes concentrações de NH<sub>3</sub>. (b) comportamento linear da limitação de corrente elétrica e (c) é a ilustração do comportamento do sensor quando exposto ao gás amônia.



Para trabalhos futuros sugerimos a continuidade das medidas elétricas dos filmes de  $PAni_{100-x}ITO_x$ , porém fabricado em diferentes tipos de substratos para verificar se ainda ocorrerá o comportamento de limitação de corrente elétrica. Ainda sugerimos que seja feito um estudo sistemático dos sensores fabricados com as diferentes profundidades do cilindro de impressão da rotogravura.

### Referências

1 ORGÂNICA, E. contexto e proposta de ação para o brasil. **Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos**, 2011.

2 THAKUR, V. K. et al. Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 24, p. 4071–4096, 2012.

3 MA, S. et al. Two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite: from material properties to device applications. **Science China Materials**, Springer, v. 61, p. 1257–1277, 2018.

4 NARAYANAN, R.; DEWAN, A.; CHAKRABORTY, D. Complimentary effects of annealing temperature on optimal tuning of functionalized carbon–v 2 o 5 hybrid nanobelts for targeted dual applications in electrochromic and supercapacitor devices. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 8596–8606, 2018.

5 KASSAL, P.; STEINBERG, M. D.; STEINBERG, I. M. Wireless chemical sensors and biosensors: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 266, p. 228–245, 2018.

6 LI, Y. et al. A review on morphology engineering for highly efficient and stable hybrid perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 12842–12875, 2018.

7 AGATE, S. et al. Cellulose and nanocellulose-based flexible-hybrid printed electronics and conductive composites–a review. **Carbohydrate polymers**, Elsevier, 2018.

8 GARLAPATI, S. K. et al. Printed electronics based on inorganic semiconductors: From processes and materials to devices. Wiley Online Library, v. 30, p. 1707600, 2018.

9 MITZI, D. B. Solution-processed inorganic semiconductors. Journal of Materials Chemistry, Royal Society of Chemistry, v. 14, p. 2355–2365, 2004.

10 ROGERS, J. A.; SOMEYA, T.; HUANG, Y. Materials and mechanics for stretchable electronics. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 327, p. 1603–1607, 2010.

11 KIM, J.-H.; HAN, M. J.; SEO, S. Flexible, stretchable, and patchable organic devices integrated on freestanding polymeric substrates. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, Wiley Online Library, v. 53, p. 453–460, 2015.

12 KOETSE, M. et al. Hybrid printed electronics. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2016.

13 YOU, M.-H. et al. A self-powered flexible hybrid piezoelectric–pyroelectric nanogenerator based on non-woven nanofiber membranes. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 3500–3509, 2018.

14 LI, X. et al. Soldering surface mount components on screen-printed ag patterns on paper and polyimide substrates for hybrid printed electronics. **Flexible and Printed Electronics**, IOP Publishing, v. 3, p. 015003, 2018. 15 WANG, H.; WANG, M.; TANG, Y. A novel zinc-ion hybrid supercapacitor for long-life and low-cost energy storage applications. **Energy Storage Materials**, Elsevier, v. 13, p. 1–7, 2018.

16 RIM, Y. S. et al. Recent progress in materials and devices toward printable and flexible sensors. Advanced Materials, Wiley Online Library, v. 28, p. 4415–4440, 2016.

17 YE, J. In-cell oled touch display device. [S.l.]: Google Patents, 2019. US Patent App. 15/576,984.

18 CHIU, W.-C.; MA, H.-Y.; LIN, C.-L. Lighting cell: Interactive aesthetic devices with oled-lighting system. In: IEEE. **2018 IEEE 7th Global Conference on Consumer Electronics** (GCCE). [S.1.], 2018. v. 7, p. 1800857.

19 KILIC, B. Produce of carbon nanotube/zno nanowires hybrid photoelectrode for efficient dye-sensitized solar cells. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Springer, v. 30, p. 3482–3487, 2019.

20 CHEN, F. et al. Light-triggered ph/thermal multisensitive polyelectrolyte/ito glass hybrid electrode. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 464, p. 273–279, 2019.

21 DEKA, J. R. et al. Design, synthesis and characterization of polysiloxane and polyetherdiamine based comb-shaped hybrid solid polymer electrolytes for applications in electrochemical devices. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 109, p. 72–81, 2019.

22 MENG, L. et al. Highly conductive nise 2 nanostructures for all-solid-state battery– supercapacitor hybrid devices. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 54, p. 571–581, 2019.

23 CHEN, X. et al. Synthesis of zno nanowires/au nanoparticles hybrid by a facile one-pot method and their enhanced no2 sensing properties. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 783, p. 503–512, 2019.

WANG, Y. et al. Sputtered sno2: Nio thin films on self-assembled au nanoparticle arrays for mems compatible no2 gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 278, p. 28–38, 2019.

25 SANTOS, M. et al. Synthesis and characterization of v2o5/pani thin films for application in amperometric ammonia gas sensors. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 65, p. 116–120, 2019.

26 KOOTI, M. et al. Progress toward a novel methane gas sensor based on sno2 nanorodsnanoporous graphene hybrid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 281, p. 96–106, 2019.

27 QIN, C. et al. Cuo-zno hetero-junctions decorated graphitic carbon nitride hybrid nanocomposite: Hydrothermal synthesis and ethanol gas sensing application. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 770, p. 972–980, 2019.

28 ALRAMMOUZ, R. et al. A review on flexible gas sensors: From materials to devices. **Sensors and Actuators A: Physical**, Elsevier, v. 284, p. 209–231, 2018.

29 CASANOVA-CHÁFER, J. et al. Gas sensing with iridium oxide nanoparticle decorated carbon nanotubes. **Sensors**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 19, p. 113, 2019.

30 LIU, F. et al. Highly selective and stable mixed-potential type gas sensor based on stabilized zirconia and cd2v2o7 sensing electrode for nh3 detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 279, p. 213–222, 2019.

31 QIN, Y.; WANG, L.; WANG, X. A high performance sensor based on pani/znti-ldhs nanocomposite for trace nh3 detection. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 66, p. 102–109, 2018.

32 LI, R.-W.; LIU, G. Flexible and stretchable electronics: Materials, design, and devices. Pan Stanford, 2019.

33 MAHITKAR, J. et al. Printed circuit board modelling for thermal analysis of electronics packages. In: **Innovations in Infrastructure**. [S.l.]: Springer, 2019. p. 287–294.

34 THE Growth of the Flexible Hybrid Electronics Market. **Printed Electronics Now Magazine**, Spring, v. 9, p. 1800, 2018.

35 DEY, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. Materials Science and Engineering: B, Elsevier, v. 229, p. 206–217, 2018.

36 LIN, Y. et al. Recent progress on printable power supply devices and systems with nanomaterials. **Nano Research**, Springer, v. 11, p. 3065–3087, 2018.

37 VOGELBAUM, H. S.; SAUVÉ, G. Recently developed high-efficiency organic photoactive materials for printable photovoltaic cells: a mini review. **Synthetic Metals**, Elsevier, v. 223, p. 107–121, 2017.

38 CHANG, J. S.; FACCHETTI, A. F.; REUSS, R. A circuits and systems perspective of organic/printed electronics: Review, challenges, and contemporary and emerging design approaches. **IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems**, IEEE, v. 7, p. 7–26, 2017.

39 KHAN, S.; LORENZELLI, L.; DAHIYA, R. S. Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: a review. **IEEE Sensors Journal**, IEEE, v. 15, p. 3164–3185, 2015.

40 WU, W. Inorganic nanomaterials for printed electronics: a review. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 9, p. 7342–7372, 2017.

41 NOEL, N. K. et al. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 3061–3068, 2014.

42 CHEN, W. et al. A semitransparent inorganic perovskite film for overcoming ultraviolet light instability of organic solar cells and achieving 14.03% efficiency. Advanced Materials, Wiley Online Library, v. 30, p. 1800855, 2018.

43 MITZI, D. Solution processing of inorganic materials. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.

44 BAO, Q. et al. Interfaces of (ultra) thin polymer films in organic electronics. Advanced Materials Interfaces, Wiley Online Library, v. 6, p. 1800897, 2018.

45 RAMGIR, N. S. Electronic nose based on nanomaterials: Issues, challenges, and prospects. **ISRN Nanomaterials**, Hindawi Publishing Corporation, v. 2013, p. 1800897, 2013.
46 ZHANG, D. et al. Room-temperature high-performance acetone gas sensor based on hydrothermal synthesized sno 2-reduced graphene oxide hybrid composite. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 3016–3022, 2015.

47 WANG, Z. et al. Rational synthesis of molybdenum disulfide nanoparticles decorated reduced graphene oxide hybrids and their application for high-performance no2 sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 260, p. 508–518, 2018.

48 WANG, L. et al. Highly sensitive hybrid nanofiber-based room-temperature co sensors: Experiments and density functional theory simulations. **Nano Research**, Springer, v. 11, p. 1029–1037, 2018.

49 GOLDONI, A. et al. Advanced promising routes of carbon/metal oxides hybrids in sensors: A review. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 266, p. 139–150, 2018.

50 ANDRE, R. S. et al. Hybrid nanomaterials designed for volatile organic compounds sensors: A review. **Materials & Design**, Elsevier, v. 156, p. 154–166, 2018.

51 BERA, S. et al. Polyaniline coated graphene hybridized sno2 nanocomposite: Low temperature solution synthesis, structural property and room temperature ammonia gas sensing. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 744, p. 260–270, 2018.

52 WADE, J.; HOLLIS, J. R.; WOOD, S. Printed Electronics. [S.1.]: IOP Publishing, 2018.

53 PARVATIKAR, N. et al. Electrical and humidity sensing properties of polyaniline/wo3 composites. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 114, p. 599–603, 2006.

54 NARDIS, S. et al. Preparation and characterization of cobalt porphyrin modified tin dioxide films for sensor applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 114, p. 599–603, 2004.

55 WANG, S. et al. Organic/inorganic hybrid sensors: A review. Sensors and Actuators B: Chemical, Elsevier, v. 182, p. 467–481, 2013.

56 BURROUGHES, J. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **nature**, Nature Publishing Group, v. 347, p. 539, 1990.

57 ROLDUGHIN, V.; VYSOTSKII, V. Percolation properties of metal-filled polymer films, structure and mechanisms of conductivity. **Progress in organic coatings**, Elsevier, v. 39, p. 81–100, 2000.

58 HE, F. et al. High dielectric permittivity and low percolation threshold in nanocomposites based on poly (vinylidene fluoride) and exfoliated graphite nanoplates. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 21, p. 710–715, 2009.

59 REN, H. et al. Effective hydrogen gas sensor based on nio@ rgo nanocomposite. Sensors and Actuators B: Chemical, Elsevier, v. 266, p. 506–513, 2018.

60 REDDEPPA, M. et al. Dna-ctma functionalized gan surfaces for no2 gas sensor at room temperature under uv illumination. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 65, p. 334–340, 2019.

61 TRIGO-LÓPEZ, M. et al. Palladium-containing polymers as hybrid sensory materials (watersoluble polymers, films and smart textiles) for the colorimetric detection of cyanide in aqueous and gas phases. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 255, p. 2750–2755, 2018. 62 PARK, S. Y. et al. Room temperature humidity sensors based on rgo/mos 2 hybrid composites synthesized by hydrothermal method. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 258, p. 775–782, 2018.

63 ANDRE, R. S. et al. Enhanced and selective ammonia detection using in2o3/reduced graphene oxide hybrid nanofibers. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 473, p. 133–140, 2019.

64 XIAO, Z. et al. Two new inorganic–organic hybrid zinc phosphate frameworks and their application in fluorescence sensor and photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 269, p. 575–579, 2019.

65 SAFRI, S. N. A. et al. Impact behaviour of hybrid composites for structural applications: a review. **Composites Part B: Engineering**, Elsevier, v. 133, p. 112–121, 2018.

66 YANG, X. et al. A review on thermally conductive polymeric composites: classification, measurement, model and equations, mechanism and fabrication methods. Advanced composites and hybrid materials, Springer, v. 1, p. 207–230, 2018.

67 TIAN, B. et al. All-printed, low-cost, tunable sensing range strain sensors based on ag nanodendrite conductive inks for wearable electronics. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 809–818, 2019.

68 SHETTI, N. P. et al. Graphene–clay-based hybrid nanostructures for electrochemical sensors and biosensors. In: **Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules**. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 235–274.

69 NAVALE, Y. et al. Enhanced no2 sensing aptness of zno nanowire/cuo nanoparticle heterostructure-based gas sensors. **Ceramics International**, Elsevier, v. 45, p. 1513–1522, 2019.

70 SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Infrared spectra of poly (acetylene). **Polymer Journal**, Nature Publishing Group, v. 2, p. 231, 1971.

71 SHIRAKAWA, H.; ITO, T.; IKEDA, S. Raman scattering and electronic spectra of poly (acetylene). **Polymer Journal**, Nature Publishing Group, v. 4, p. 460, 1973.

72 SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(ch) x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, n. 16, p. 578–580, 1977.

73 CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical review letters**, APS, v. 39, p. 1098, 1977.

74 BURROUGHES, J.; JONES, C.; FRIEND, R. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 335, p. 137, 1988.

75 BRABEC, C. J. et al. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. Advanced Functional Materials, Wiley Online Library, v. 11, p. 374–380, 2001.

76 NICOLAS-DEBARNOT, D.; PONCIN-EPAILLARD, F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. **Analytica chimica acta**, Elsevier, v. 475, p. 1–15, 2003.

77 SILVA, E. et al. Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymers. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 86, p. 131902, 2005.

78 BRUGNOLLO, E. et al. Fabrication and characterization of chemical sensors made from nanostructured films of poly (o-ethoxyaniline) prepared with different doping acids. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 516, p. 3274–3281, 2008.

79 PERINOTTO, A. C. et al. Dendrimer-assisted immobilization of alcohol dehydrogenase in nanostructured films for biosensing: Ethanol detection using electrical capacitance measurements. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 516, p. 9002–9005, 2008.

80 FERREIRA, G.; VASCONCELOS, C. D.; BIANCHI, R. Design and characterization of a novel indicator dosimeter for blue-light radiation. **Medical physics**, Wiley Online Library, v. 36, p. 642–644, 2009.

81 DU, W. et al. Improving the compatibility of diketopyrrolopyrrole semiconducting polymers for biological interfacing by lysine attachment. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 30, p. 6164–6172, 2018.

82 TANG, P. et al. Love wave sensor for prostate-specific membrane antigen detection based on hydrophilic molecularly-imprinted polymer. **Polymers**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 10, p. 563, 2018.

83 MARQUES, A. E. B. **Dispositivos semicondutores: diodos e transistores**. [S.l.]: Saraiva Educação SA, 1998.

84 ZHANG, J. et al. Polypyrrole-coated sno2 hollow spheres and their application for ammonia sensor. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 113, p. 1662–1665, 2009.

85 HUANG, J. et al. Preparation of polythiophene/wo3 organic-inorganic hybrids and their gas sensing properties for no2 detection at low temperature. **Journal of Natural Gas Chemistry**, Elsevier, v. 20, p. 403–407, 2011.

86 KHODAGHOLY, D.; MALLIARAS, G.; OWENS, R. 8.05-polymer-based sensors. in-Chief: Krzysztof M, Martin M,(eds.). Polymer Science: A Comprehensive Reference. Amsterdam: Elsevier, 2012.

87 USP, . Química orgânica. http://www.esalq.usp.br/departamentos/lce/arquivos/aulas/201 6/LCE0118/quimicaorganica.pdf, 2006.

88 FRIEND, R. H. Electronic properties of conjugated polymers. In: **Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter**. [S.I.]: Springer, 1984.

89 JAISWAL, M.; MENON, R. Polymer electronic materials: a review of charge transport. **Polymer international**, Wiley Online Library, v. 55, p. 1371–1384, 2006.

90 SANTOS, M. Preparação e caracterização elétrica de filmes ultrafinos de polianilina e poli(vinil sulfato de sódio. **Dissertação de mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto. REDEMAT- Rede Temática em Engenharia de Materiais**, 2009.

91 GONÇALVES. Condutividade alternada de polianilina embebida com nanopartículas de Óxido de estanho e Índio. Tese de doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto. REDEMAT- Rede Temática em Engenharia de Materiais, 2013.

92 SANTOS, M. análise teórica-experimental das propriedades elétricas de sensores de amônia à base de polianilina. **Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa**, 2013.

93 GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. **Progress in polymer science**, Elsevier, v. 23, p. 1443–1484, 1998.

94 FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. Química nova na escola, 2000.

95 TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochimica acta**, Elsevier, 1991.

96 SELCUK, A.; ATKINSON, A. Elastic properties of ceramic oxides used in solid oxide fuel cells (sofc). Journal of the European Ceramic Society, Elsevier, v. 36, p. 225–241, 1997.

97 STOIAN, A. B. et al. Nanopores and nanotubes ceramic oxides elaborated on titanium alloy with zirconium by changing anodization potentials. **Ceramics International**, Elsevier, v. 44, p. 7026–7033, 2018.

98 CHEN, H. et al. Ceramic metal oxides with ni2+ active phase for the fast degradation of orange ii dye under dark ambiance. **Ceramics International**, Elsevier, v. 44, p. 6634–6640, 2018.

99 JANG, H. D. et al. Synthesis and characterization of indium–tin oxide (ito) nanoparticles. **Current Applied Physics**, Elsevier, v. 6, p. 1044–1047, 2006.

100 MOON, J. et al. Metal oxide thin film, method for manufacturing the same, and solution for metal oxide thin film. [S.l.]: Google Patents, 2018. US Patent App. 10/032,923.

101 CHENG, H.; JIN, Z. On-chip coplanar waveguide (cpw) transmission line integrated with metal-oxide-metal (mom) capacitors. [S.l.]: Google Patents, 2019. US Patent App. 15/687,129.

102 PATEL, N.; PATEL, P.; VAISHNAV, V. Indium tin oxide (ito) thin film gas sensor for detection of methanol at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 26, p. 164–172, 2003.

103 GUNAYDIN, O. et al. The preparation of transparent organic field effect transistor using a novel edot functional styrene copolymer insulator with a pedot: Pss gate electrode. **Macromole-cular Research**, Springer, 2018.

104 ZACHARATOS, F. et al. Laser direct write micro-fabrication of large area electronics on flexible substrates. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 25, p. 120–125, 2016.

105 TIAN, K.; TUDU, B.; TIWARI, A. Growth and characterization of zinc oxide thin films on flexible substrates at low temperature using pulsed laser deposition. **Vacuum**, Elsevier, 2017.

106 WANG, Y. et al. Oriented growth of polyaniline nanofiber arrays onto the glass and flexible substrates using a facile method. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 23, p. 1202–1209, 2018.

107 FAHLAND, M. et al. Roll-to-roll sputtering of indium tin oxide layers onto ultrathin flexible glass. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 669, p. 56–59, 2019.

108 SIDLER, K. et al. Streched organic transistors maintain mobility on flexible substrates. **Microelectronic Engineering**, Elsevier, v. 98, p. 508–511, 2012.

109 SONG, J. et al. Fabrication of ferroelectric polymer nanostructures on flexible substrates by soft-mold reverse nanoimprint lithography. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 27, p. 015302, 2015.

110 WANG, X. et al. High-performance organic-inorganic hybrid photodetectors based on p3ht: Cdse nanowire heterojunctions on rigid and flexible substrates. Advanced Functional Materials, Wiley Online Library, 2013.

111 LIU, Y. et al. Flame sprayed environmentally friendly high density polyethylene (hdpe)– capsaicin composite coatings for marine antifouling applications. **Materials Letters**, Elsevier, v. 238, p. 46–50, 2019.

112 ROY, A.; JOSHI, M.; BUTOLA, B. Preparation and antimicrobial assessment of zincmontmorillonite intercalates based hdpe nanocomposites: A cost-effective and safe bioactive plastic. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 212, p. 1518–1525, 2019.

113 BHANDARI, S. Polymer/carbon composites for sensor application. In: Carbon-Containing Polymer Composites. [S.l.]: Springer, 2019. p. 503–531.

114 DUPONT<sup>TM</sup>. Tyvek. http://www.dupont.com.br/produtos-e-servicos/printing-package-printing/printing-substrates/brands/Tyvek-graphics/articles/dupont-tyvek-features-and-benefits.html, 2018.

115 WU, B. et al. High-performance wireless ammonia gas sensors based on reduced graphene oxide and nano-silver ink hybrid material loaded on a patch antenna. **Sensors**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 17, p. 2070, 2017.

116 SUBRAMANIAN, E.; SANTHANAMARI, P.; MURUGAN, C. Sensor functionality of conducting polyaniline-metal oxide (tio 2/sno 2) hybrid materials films toward benzene and toluene vapors at room temperature. **Journal of Electronic Materials**, Springer, v. 47, p. 4764–4771, 2018.

117 BARIYA, M. et al. Roll-to-roll gravure printed electrochemical sensors for wearable and medical devices. **ACS nano**, ACS Publications, v. 12, p. 6978–6987, 2018.

118 FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (nh3) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, SciELO Brasil, p. 123–130, 2004.

119 STUERCHLER, P.; GFG, A.; BINZ, S. Safety aspects/safety measures for refrigerants nh3 and cfc/hcfc. **Int. Envir. Technol.**, v. 12, p. 55, 2002.

120 MULLER, D. G. Vazamento de amônia em sistemas de refrigeração de indústrias de pescado.

121

122 COUTO, J. Generalização do modelo de barreiras de energias livres aleatória para estudo da condutividade ac de sistemas sólidos desordenados. Dissertação de mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto. REDEMAT- Rede Temática em Engenharia de Materiais, 2011.

123 JONSCHER, A. K. The 'universal'dielectric response. **nature**, Nature Publishing Group, v. 267, p. 673, 1977.

124 PSARRAS, G.; MANOLAKAKI, E.; TSANGARIS, G. Dielectric dispersion and ac conductivity in—iron particles loaded—polymer composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Elsevier, v. 34, p. 1187–1198, 2003.

125 BIANCHI, R. Estudos das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos. Tese de doutorado, Departamento de Física Universidade de São Paulo (USP), 2002.

126 POLLAK, M.; GEBALLE, T. Low-frequency conductivity due to hopping processes in silicon. **Physical Review**, APS, v. 122, p. 1742, 1961.

127 LEPIENSKI, C.; FARIA, R.; FERREIRA, G. L. Alternating current conductivity in doped and undoped poly (o-methoxyaniline). **Applied physics letters**, AIP, v. 70, p. 1906–1908, 1997.

128 DYRE, J. C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 64, p. 2456–2468, 1988.

129 DYRE, J. C.; SCHRØDER, T. B. Universality of ac conduction in disordered solids. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 72, p. 873, 2000.

130 DYRE, J. C. A simple model of ac hopping conductivity in disordered solids. **Physics** Letters A, Elsevier, v. 108, p. 457–461, 1985.

131 BIANCHI, R. et al. Alternating electrical conductivity of polyaniline. **The Journal of chemical physics**, AIP, 1999.

132 ARIFUTZZAMAN, A. et al. Experimental investigation and effective medium approximation of thermal conductivity of water based exfoliated graphene nanofluids. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 13, p. 7477–7487, 2018.

133 LIU, Y.; QIU, J.; LIU, L. Applicability of the effective medium approximation in the ellipsometry of randomly micro-rough solid surfaces. **Optics Express**, Optical Society of America, v. 26, p. 16560–16571, 2018.

134 WERDEHAUSEN, D. et al. Using effective medium theories to design tailored nanocomposite materials for optical systems. **arXiv preprint arXiv:1810.10265**, v. 10745, p. 107450H, 2018.

135 DOYLE, W. T. The clausius-mossotti problem for cubic arrays of spheres. Journal of Applied Physics, AIP, v. 49, p. 795–797, 1978.

136 DRAINE, B. T.; GOODMAN, J. Beyond clausius-mossotti-wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation. **The Astrophysical Journal**, v. 405, p. 685–697, 1993.

137 FERNANDES, V. R. **Caracterização de guias de ondas por elipsometria**. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Aveiro, 2010.

138 KIM, T. et al. Investigation of effective-medium approximation, alloy, average-composition, and graded-composition models for interface analysis by spectroscopic ellipsometry. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 102, p. 063512, 2007.

139 BREGAR, V. B.; PAVLIN, M. Effective-susceptibility tensor for a composite with ferromagnetic inclusions: enhancement of effective-media theory and alternative ferromagnetic approach. **Journal of applied physics**, AIP, v. 95, p. 6289–6293, 2004. 140 FLANDIN, L. et al. Anomalous percolation transition in carbon-black–epoxy composite materials. **Physical Review B**, APS, v. 59, p. 14349, 1999.

141 SHKLOVSKII, B.; EFROS, A. Percolation theory and conductivity of disordered systems. **Uspekhi Fiz. Nauk**, v. 117, p. 401, 1975.

142 CARDOSO, L. et al. Charge transport in conjugated polymer–semiconductor nanoparticle composite near the percolation threshold. **Applied Physics A**, Springer, v. 198, p. 249–260, 2017.

143 WU, X. et al. High conductivity and low percolation threshold in polyaniline/graphite nanosheets composites. **Journal of materials science**, Springer, v. 45, p. 483, 2010.

144 MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Science and technology of conducting polymers. In: **Frontiers of polymer research**. [S.1.]: Springer, 1991. p. 259–270.

145 WUDL, F. et al. Poly-p-phenyleneamineimine: synthesis and comparison to polyaniline. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 109, p. 3677–3684, 1987.

146 BIANCHI, R. et al. Electrical studies on the doping dependence and electrode effect of metal–pani–metal structures. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 38, p. 1437, 2005.

147 GRAU, G. et al. Gravure-printed electronics: recent progress in tooling development, understanding of printing physics, and realization of printed devices. **Flexible and Printed Electronics**, IOP Publishing, v. 1, p. 023002, 2016.

148 ROSE, A. Space-charge-limited currents in solids. Physical Review, v. 97, p. 1538, 1955.

149 SZYMANSKI, A.; BAK, G. Experimental evidence of crucial influence of injected carriers on electrical properties of some organic molecular solids. Journal of Physics D: Applied Physics, IOP Publishing, v. 19, p. L25, 1986.

150 COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 9, p. 341–351, 1941.

151 SANTOS, M. d. C. et al. Ammonia gas sensor based on the frequency-dependent impedance characteristics of ultrathin polyaniline films. **Sensors and Actuators A: Physical**, Elsevier, v. 253, p. 156–164, 2017.

152 NETO, J. M. G. et al. Complex conductance of carnauba wax/polyaniline composites. **Brazilian journal of physics**, SciELO Brasil, v. 33, p. 371–375, 2003.