UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP – DEPARTAMENTO DE FÍSICA

HUGO JOSÉ NOGUEIRA PEDROZA DIAS MELLO

**SENSORES QUÍMICOS COM TRANSDUÇÃO
MICROELETRÔNICA E ÓTICA UTILIZANDO
POLIANILINA NANOESTRUTURADA**

RIBEIRÃO PRETO

2014

HUGO JOSÉ NOGUEIRA PEDROZA DIAS MELLO

Sensores químicos com transdução microeletrônica e ótica utilizando
polianilina nanoestruturada

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e
Letras de Ribeirão Preto para
obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área: Física Aplicada à Medicina e
Biologia.

Orientador: Prof. Marcelo Mulato

Ribeirão Preto

2014

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada essa fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Mello, Hugo José Nogueira Pedroza Dias Mello.

Sensores químicos com transdução microeletrônica e ótica utilizando polianilina nanoestruturada / Hugo José Nogueira Pedroza Dias Mello; Orientador Marcelo Mulato. Ribeirão Preto, 2014.

Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Departamento de Física. Área de concentração: Física Aplicada à Medicina e Biologia.

1. Sensores de pH. 2. EGFET. 3. Modo diferencial. 4. Polianilina. 5. Sensor ótico.

Nome: MELLO, Hugo José Nogueira Pedroza Dias Mello.

Título: Sensores químicos com transdução microeletrônica e ótica utilizando polianilina nanoestruturada.

Dissertação apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e
Letras de Ribeirão Preto para
obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

*Dedico este trabalho a toda minha família e a minha
namorada, que sempre estiveram presentes.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ericson e Alda, por todo o apoio e incentivo, de todas as naturezas. A minha madrastra Claudia. Aos meus irmãos, Igrayne, Yasmin e Yago, por todo apoio, carinho, conversas e brincadeiras, muitas brincadeiras.

Aos meus avós, Alarico e Stella, por todo o tremendo apoio e incentivo desde sempre.

A todos da minha família, meus tios, minhas primas, de sangue e os de coração, que reunida de domingo, tanto me alegrou.

À minha namorada Bianca, que sempre esteve comigo, me apoiando, incentivando e tentando entender sobre EGFET. Por todo seu amor e carinho, que já me acompanham por tantos anos.

Ao meu professor, orientador e amigo, Marcelo Mulato, por toda ajuda, compreensão e ensinamentos nesses dois anos.

Aos meus amigos e colegas, Cristiano, Diego Ronaldo, Tobias, Guilherme, Raphael, Júlio, Jéssica, Natália, Marina e José Renato, por tornarem a caminhada mais divertida. Ao Prof. Luciano Bachmann, meu professor na graduação e orientador de iniciação científica, seu aluno Fabrício, os técnicos Aziani, Élcio e Leonardo, por toda ajuda e suporte para a realização do meu projeto.

A CAPES pelo apoio financeiro.

"Of what use is a beautiful poem"? It gives intellectual stimulation and enjoyment. Similarly with research. If it has some practical use, that is merely "icing on the cake!"

Alan MacDiarmid

“De que serve um belo poema”? Ele dá estímulo intelectual e prazer. Da mesma forma com a pesquisa científica. Se ela tem alguma utilidade prática, isso é meramente "cereja no topo do bolo!". (Tradução livre.)

RESUMO

MELLO, H. J. N. P. D. **Sensores químicos com transdução microeletrônica e ótica utilizando polianilina nanoestruturada.** 2014. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2014.

A área de sensores é uma das mais importantes do mundo tecnológico e científico moderno. O monitoramento contínuo de processos através de variáveis de diversas naturezas está presente em áreas como indústria, agricultura, biologia, meio ambiente, e centros de pesquisa. Os sensores químicos de pH fazem parte deste conjunto por analisar um dos parâmetros mais importantes em muitas áreas. Neste trabalho, o uso de filmes finos de polianilina (PANI) eletrodepositada em sensores de pH foi estudado. Duas configurações do sensor EGFET (*Extended Gate Field-Effect Transistor*) foram estudadas: o sensor *Single*-EGFET (S-EGFET) e o sensor *Instrumental Amplifier*-EGFET (IA-EGFET). Os filmes foram analisados nos dois sistemas e a sensibilidade e linearidade de cada sensor, comparada. Valores iniciais de sensibilidade no sensor IA-EGFET foram reduzidas devido a protonação interna do polímero quando medidos no sensor S-EGFET. Observamos uma relação entre quantidade de material polimérico depositado e o grau de alteração dos parâmetros. Os filmes de PANI foram estudados em sensores IA-EGFET como passo inicial para aplica-los em sensores diferenciais, Diferencial-IA-EGFET (D-IA-EGFET). Desenvolveu-se o sensor diferencial por esse apresentar a vantagem de ser insensível a ruído (temperatura, tempo, sistema eletrônico, concentração, etc.) sobre o sensor simples. Para este sensor temos um filme principal com alta sensibilidade ao íon de interesse, um filme de contraste com baixa sensibilidade aos íons de interesse e igual sensibilidade às fontes indesejáveis. Esses pares de filmes foram compostos por PANI, protonada e não protonada, óxido de estanho dopado com flúor e dióxido de titânio. Medidas diferenciais em função de temperatura, concentração da solução de estudo e tempo mostraram que um mecanismo de sensibilidade a íons e propriedades elétricas similares dos filmes gera um sensor diferencial bom e estável. A PANI é um material poli-eletrocromico, isto é, seu estado de oxidação altera sua coloração. Utilizando filmes finos de PANI, que sofrem reações de protonação e desprotonação em contato com soluções ácidas e básicas, obtivemos um sensor ótico analisando os espectros de reflexão das amostras. Uma resposta aprimorada por polarização elétrica das amostras mostrou aumento da sensibilidade e diminuição da linearidade do sensor em função da variação da polarização, fazendo necessária a obtenção de um ponto ótimo de trabalho.

Palavras-chave: 1. Sensores de pH. 2. EGFET. 3. Modo diferencial. 4. Polianilina. 5. Sensor ótico.

ABSTRACT

MELLO, H. J. N. P. D. **Chemical sensors with optical and microelectronic transduction using nanostructured polyaniline.** 2014. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2014.

The study of sensors is one of the most important in the technological and scientific modern world. Continuous monitoring of processes, using variables of different types, is present in such areas as industry, agriculture, biology, environment, and research centers. Chemical pH sensors are part of this group due to its capability to analyze important parameter in many fields. In this MS we investigated the use of electrodeposited polyaniline (PANI) thin films as pH sensors. Two configurations of the EGFET (Extended Gate Field-Effect Transistor) sensor were studied: the Single-EGFET (S-EGFET) and the Instrumental Amplifier-EGFET (IA-EGFET). The films were analyzed in both systems and the sensitivity and linearity of each sensor were compared. Initial sensitivities measured in the IA-EGFET were reduced due to polymer bulk protonation after sequential measurement in the S-EGFET system. A relationship between the amount of deposited polymer and the degree of sensitivity change was observed. The films of PANI were studied in IA-EGFET sensors prior to its application in differential mode sensors, the Differential-IA-EGFET (D-IA-EGFET). The differential mode of operation was developed due to its advantage of being insensitivity to noise (temperature, electronic, time and buffer concentration variations) over the single one. The sensor has a principal film possessing high sensitivity to the target ion and a contrast film with a low sensitivity to the target ion, and both with the same sensitivity to the noise sources. These films were made of PANI, protonated and non-protonated, fluorine tin oxide, and titanium dioxide. Differential measurements as function of temperature, buffer concentration and time showed that similarity in ion-sensing mechanisms and electrical properties of the single films is necessary for the fabrication of good and stable differential sensors. PANI is a polyelectrochromic material, in other words, its oxidation state changes its color. Thin films of PANI (which can be protonated or deprotonated in contact to acid or basic solutions) were used in optical sensors by means of its reflective spectra. A bias-enhanced reflective response increased the films sensitivity and decreases its linearity, inducing the determination of an optimized working point.

Key words: 1. pH sensors. 2. EGFET. 3. Differential mode. 4. Polyaniline. 5. Optical sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.1 – Diferentes formas de PANI de acordo com seu estado de oxidação e correspondente coloração na qual é encontrada.	25
Figura 2.1.2 – Processo de protonação da PANI. Em contato com ácido protônico, ocorre a protonação nos anéis quinoides, que possuem alta afinidade por cargas.	26
Figura 2.2.1 – Funcionamento esquemático de um sensor com diversas fontes de excitação.	28
Figura 2.2.2 – Esquema da estrutura do MOSFET com as suas regiões destacadas.	29
Figura 2.2.3 – Diagrama de bandas de energia para o MOSFET. E_C é a energia da banda de condução, E_i nível da energia intrínseca, E_F nível de Fermi e E_V da banda de valência.	29
Figura 2.2.4 – Esquema do MOSFET com a região de depleção formada por uma polarização positiva, e os elétrons da inversão.....	30
Figura 2.2.5 – Curva característica do MOSFET. V_{GS} variando de 01 até 05 V.	31
Figura 2.2.6 – Esquema simplificado de um ISFET baseado em um MOSFET.	32
Figura 2.2.7 – Representação esquemática de um EGFET em que o material quimicamente sensível é conectado à porta de um MOSFET.....	33
Figura 2.2.8 – Diagrama de blocos para a configuração do sistema do sensor diferencial.	35
Figura 3.1.1 – Esquema de eletrodeposição de filmes finos de PANI.....	41
Figura 3.2.1. – Esquema experimental do sensor S-EGFET.	42
Figura 3.2.2 – Curva característica do MOSFET comercial CD4007. Observe o destaque para a região linear.	43
Figura 3.2.3 – Sensor IA-EGFET. À direita temos o circuito amplificador instrumental e à esquerda temos a representação do filme sensível e da solução tampão mensurada.	44
Figura 3.2.4. – Circuito amplificador instrumental utilizado para o sensor IA-EGFET. EP é a entrada principal (entrada 01) e EC a entrada de contraste (entrada 02)......	45
Figura 3.2.5 – Esquema de fabricação da placa com circuito para sensor IA-EGFET.....	46
Figura 3.2.6 – Caixa plástica final com o circuito amplificador instrumental para o sensor IA-EGFET.	47
Figura 3.2.7 – Sensor IA-EGFET no modo diferencial (D-IA-EGFET). Na figura (a) temos sua representação total com as entradas conectadas aos filmes correspondentes. Em (b) temos uma representação esquemática do sensor D-IA-EGFET.	49
Figura 3.2.8 – Em (a), preparação da solução tampão para medida com variação de temperatura. Em (b) configuração do sensor IA-EGFET para medida com cada filme do par diferencial.	50

Figura 3.2.9 – Representação da produção do filme de TiO_2/ITO em (a) e de PANI/FTO em (b).	53
Figura 3.3.1 – Diagrama do processo experimental para sensor ótico. Em (a) temos a descrição do processo completo. Em (b) temos o esquema para a aplicação do potencial elétrico de polarização dos filmes.	55
Figura 3.4.1 – Fotos dos aparelhos usados para experimentos de MEV.	56
Figura 3.4.2 – Processo de medida espectroscópica de reflexão.	57
Figura 4.1.1 – Gráfico de resposta em voltagem em função do pH para quatro amostras produzidas variando-se o potencial máximo, para a primeira medida no sistema IA-EGFET. S é a sensibilidade do filme (mV/pH) e L sua linearidade (%). O maior desvio para S foi de 1,5 %.	58
Figura 4.1.2 – Gráfico de resposta para o primeiro conjunto de filmes PANI no sensor S-EGFET. O gráfico inserido mostra a curva de resposta para a amostra P8T15. S é a sensibilidade do filme (mV/pH) e L sua linearidade (%).	59
Figura 4.1.3 – Gráfico de resposta para a segunda medida no sistema IA-EGFET. S é a sensibilidade do filme (mV/pH) e L sua linearidade (%). Podemos perceber que os valores de sensibilidade variaram mais para os filmes P8T15 e P12T15, os que possuíam menor quantidade de PANI depositada.	60
Figura 4.1.4 – Comparação entre as sensibilidades dos filmes obtidas nos três experimentos.	61
Figura 4.1.5 – Gráfico de resposta para filmes variando tempo de deposição. Primeira medida no sensor IA-EGFET. S é a sensibilidade do filme (mV/pH) e L sua linearidade (%). O maior desvio para S foi de 1,3 %.	61
Figura 4.1.6 – Gráfico de resposta para o segundo conjunto de filmes PANI no sensor S-EGFET. Gráfico inserido da amostra P8T15. S é a sensibilidade do filme (mV/pH) e L sua linearidade (%).	62
Figura 4.1.7 – Gráfico de resposta para a segunda medida no sistema IA-EGFET. S é a sensibilidade do filme (mV/pH) e L sua linearidade (%).	62
Figura 4.1.8 – Comparação entre as sensibilidades dos filmes obtidas nos três experimentos para o conjunto produzido variando o tempo de deposição.	63
Figura 4.1.9 – Circuito equivalente simplificado para um sensor EGFET.	64
Figura 4.1.10 – Esquema de protonação interna e agregação das regiões metálicas da PANI sobre ação de um campo elétrico.	65
Figura 4.1.11 – Curva de histerese para as quatro amostras produzidas com diferentes valores de potencial máximo, medidas no sistema IA-EGFET. Em (a) temos a amostra P8T15, em (b) amostra P12T15, em (c) amostra P16T15 e em (d) amostra P20T15.	67

Figura 4.1.12 – Histerese filmes com diferentes tempos de deposição, medidos no IA-EGFET. Em (a) temos a amostra P8T15, em (b) amostra P8T30, em (c) amostra P8T60 e em (d) amostra P8T90.	68
Figura 4.1.13 – MEV superficial das amostras. Não protonada e protonada na coluna da esquerda e da direita, respectivamente. Em (a) e (b) amostra P8T90, (c) e (d) P8T15 e (e) e (f) P20T15.....	69
Figura 4.1.14 – MEV de (a) P8T90 e (b) P20T15 com estruturas de dimensões nanométricas.....	71
Figura 4.1.15 – MEV lateral dos filmes. Em (a) a amostra P8T90, (b) P8T15 e (c) P20T15. As espessuras dos filmes e do substrato são mostradas nas imagens.....	72
Figura 4.1.16 – Espectros visível para amostras (a) P8T15, (b) P14T15 e (c) P20T15, antes e após a protonação no sistema S-EGFET.....	73
Figura 4.1.17 – Espectros visível para amostras (a) P8T15, (b) P8T50 e (c) P8T90, antes e após a protonação no sistema S-EGFET.....	74
Figura 4.1.18 – Diferença de reflectância entre os espectros de PANI-ES e PANI-EB para as amostras produzidas com diferentes valores de (a) potencial máximo e (b) tempo de deposição.	75
Figura 4.1.19 – Comparação dos valores de reflectância espectral integrada de 400 a 700 nm para os dois conjuntos de filmes. À esquerda, de vermelho, temos os filmes feitos com variação do potencial máximo. À direita, de cinza, os filmes feitos com variação do tempo de deposição.	76
Figura 5.1.1 – Curva de resposta para os filmes PANI-EB e PANI-ES para o sensor IA-EGFET e a curva de resposta para o sensor diferencial D-IA-EGFET (sensibilidade de 38 mV/pH). <i>S</i> é a sensibilidade do filme (mV/pH) e <i>L</i> sua linearidade (%).	80
Figura 5.1.2 – (a) Espectro de reflectância na região do visível para filme PANI-EB e para o filme PANI-ES. (b) Diferença na reflectância desses dois filmes.	81
Figura 5.1.3 – Curva de resposta para os filmes PANI-EB e FTO e sensor diferencial (35 mV/pH). <i>S</i> é a sensibilidade do filme (mV/pH) e <i>L</i> sua linearidade (%).	81
Figura 5.1.4 – Curva de resposta para os filmes PANI-EB e TiO ₂ e sensor diferencial (43 mV/pH). <i>S</i> é a sensibilidade do filme (mV/pH) e <i>L</i> sua linearidade (%).	82
Figura 5.1.5 – Curva de resposta para os filmes FTO e TiO ₂ e sensor diferencial (25 mV/pH). <i>S</i> é a sensibilidade do filme (mV/pH) e <i>L</i> sua linearidade (%).	83
Figura 5.1.6 – Resposta temporal para filme de FTO no sensor IA-EGFET. O pH da solução era 3.	84
Figura 5.1.7 – Voltagem de saída para sensor IA-EGFET e D-IA-EGFET na faixa de temperatura de 30 até 50 °C para os pares (a) PANI-EB x PANI-ES, (b) PANI-EB x FTO e (c) FTO x TiO ₂	85
Figura 5.1.8 – Voltagem de saída para sensor IA-EGFET e D-IA-EGFET em função da variação de concentração da solução tampão de pH 6 para os pares (a) PANI-EB x PANI-ES, (b) PANI-EB x FTO e (c) FTO x TiO ₂	86

Figura 5.1.9 – Voltagem de saída sensor IA-EGFET e D-IA-EGFET no tempo para solução tampão de pH 2, 5 e 8, para os pares (a) PANI-EB x PANI-ES, (b) PANI-EB x FTO e (c) FTO x TiO ₂	87
Figura 6.1.1 – Espectro de reflectância para diferentes valores de pH na faixa de 2 até 8, para o filme de PANI O-15. As flechas indicam a direção na qual o valor da solução tampão de pH aumenta de 2 até 8.	90
Figura 6.1.2 – Espectro de reflectância para diferentes valores de pH na faixa de 2 até 8, para o filme de PANI O-30. As flechas indicam a direção na qual o valor da solução tampão de pH aumenta.	90
Figura 6.1.3 – Espectro de reflectância para diferentes valores de pH na faixa de 2 até 8, para o filme de PANI O-60. As flechas indicam a direção na qual o valor da solução tampão de pH aumenta.	91
Figura 6.1.4 – Espectro de reflectância para diferentes valores de pH na faixa de 2 até 8, para o filme de PANI O-90. As flechas indicam a direção na qual o valor da solução tampão de pH aumenta.	91
Figura 6.1.5 – Espectro de reflectância para diferentes valores de pH na faixa de 2 até 8, para o filme de PANI O-120. As flechas indicam a direção na qual o valor da solução tampão de pH aumenta. ..	92
Figura 6.1.6 – Reflectância em 550 nm vs. pH. Resposta linear apenas para a amostra O-120.	93
Figura 6.1.7 – Reflectância integrada normalizada vs. pH. Resposta linear para a amostra O-120.	93
Figura 6.1.8 – Comportamento do valor de reflectância integrada e do brilho (L^*) par as amostras. .	94
Figura 6.1.9 – Imagens de MEV para os filmes de PANI. Comparação da morfologia entre amostras (a) O-15 e (b) O-90 e comparação da espessura entre amostras (c) O-15 e (d) O-90.	95
Figura 6.1.10 – Espectros de reflectância para amostra O-120 (a) em pH 7 para diferentes potenciais de polarização, e (b) com potencial U_p constante de 1000 mV em função do pH.	96
Figura 6.1.11 – Variação da sensibilidade e linearidade do sensor em função do potencial de polarização aplicado na medida.	97
Figura 6.1.12 – Variação de cor das amostras de filmes PANI na escala de cor CIE $L^*a^*b^*$. Em (a) temos o parâmetro a^* e em (b) o parâmetro b^*	98
Figura 6.1.13 – Variação de cor da amostra O-120 na escala de cor CIE $L^*a^*b^*$ para diferentes valores de U_p . Em (a) temos o parâmetro a^* e em (b) o parâmetro b^*	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.2.1 – Identificação das amostras de acordo com os parâmetros de deposição.....	53
Tabela 3.3.1 – Identificação das amostras de filme transdutor do sensor ótico.....	54
Tabela 4.1.1 – Valores de histerese para o primeiro conjunto de amostras.....	67
Tabela 4.1.2 – Valores de histerese para o segundo conjunto de amostras.	68
Tabela 4.1.3 – Variação da escala de cor CIE $L^*a^*b^*$ para filmes de PANI antes e depois da protonação.....	77

LISTA DE ABREVIACÕES

$^{\circ}\text{C}$	<i>Graus celsius</i>
a*	<i>Escala vermelho-verde</i>
Ag/AgCl	<i>Prata/Cloreto de prata</i>
AlO₃	<i>Trióxido de alumínio</i>
AmpOp	<i>Amplificador operacional</i>
b*	<i>Escala amarelo-azul</i>
Bi₂Te₃	<i>Telureto de bismuto</i>
C	<i>Capacitância da membrana</i>
C_{GS}	<i>Capacitância porta-fonte</i>
C_i	<i>Capacitância de interface</i>
CIE	<i>Commission Internationael de l'Eclairage</i>
Cl⁻	<i>Íon cloro</i>
CMOS	<i>Complementary Metal-Oxide-Semiconductor</i>
C_{OX}	<i>Capacitância de placas paralelas</i>
D	<i>Drain</i>
DC	<i>Fonte de tensão contínua</i>
D-IA-EGFET	<i>Diferencial-IA-EGFET</i>
EB	<i>Base esmeraldina</i>
E_C	<i>Energia banda de condução</i>
E_F	<i>Energia nível de Fermi</i>
EGFET	<i>Extended Gate Field-Effect Transistor</i>
E_i	<i>Energia banda intrínseca</i>
ES	<i>Sal de esmeraldina</i>
E_V	<i>Energia banda de valência</i>
FET	<i>Field-Effet Transistor</i>
FTO	<i>Fluorine doped Tin Oxide</i>
G	<i>Gate</i>
GaN	<i>Nitreto de gálio</i>
H⁺	<i>Íon hidrogênio</i>
H₂	<i>Gás hidrogênio</i>
HC	<i>Hidrocarbonetos</i>
HCl	<i>Ácido clorídrico</i>
IA-EGFET	<i>Instrumental Amplifier-EGFET</i>
I_{DS}	<i>Corrente entre dreno e fonte</i>
InGaN	<i>Nitreto de gálio dopado com índio</i>
IrO₃	<i>Trióxido de irídio</i>
ISFET	<i>Ion Sensitive Field-Effet Transistor</i>
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
K	<i>Constante de Boltzmann</i>

K⁺	<i>Íon potássio</i>
K_a	<i>Constante de acidez</i>
K_b	<i>Constante de basicidade</i>
L	<i>Comprimento do filme</i>
L*	<i>luminância ou brilho</i>
LE	<i>Leucoesmeraldina</i>
MEV	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>
mmol.L-	<i>Milimolar</i>
MOSFET	<i>Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor</i>
mV/pH	<i>Milivolts por pH</i>
Na⁺	<i>Íon sódio</i>
nm	<i>Nanometros</i>
N_s	<i>Número de sítios por área</i>
OLED	<i>Organic light emitting diode</i>
P	<i>Potencial máximo</i>
PANI	<i>Polianilina</i>
PC	<i>Polímeros condutores</i>
PCB	<i>Printed Circuit Board</i>
PE	<i>Pernigranilina</i>
pK_a	<i>Constante de acidez</i>
PtO₂	<i>Dióxido de platina</i>
PVA	<i>Polyvinyl alcohol</i>
q	<i>Carga total</i>
Q_D	<i>Carga depositada</i>
Q_{OS}	<i>Cargas interface óxido semiconductor</i>
R	<i>Resistência da membrana</i>
REFET	<i>Referencial Field-Effect Transistor</i>
R_{GS}	<i>Resistência porta-fonte</i>
S	<i>Source</i>
S_D	<i>Sensibilidade diferencial</i>
S-EGFET	<i>Single-EGFET</i>
Si₃N₄	<i>Nitreto de silício</i>
SiO₂	<i>Óxido de silício</i>
SnO₂	<i>Óxido de estanho</i>
S_{pH}	<i>Sensibilidade a pH</i>
S_δ	<i>Sensibilidade a ruído</i>
T	<i>Tempo de deposição</i>
T	<i>Temperatura absoluta (distingue-se do tempo de deposição pelo contexto)</i>
Ta₂O₅	<i>Óxido de tántalo</i>
TiO₂	<i>Dióxido de titânio</i>
U_P	<i>Potencial elétrico constante de polarização</i>

UV	<i>Ultravioleta</i>
V₀	<i>Potencial degrau aplicado</i>
V₂O₅	<i>Pentóxido de vanádio</i>
V₂O₅/WO₃	<i>Óxido misto de vanádio e tungstênio</i>
V_C	<i>Voltagem saída filme contraste</i>
V_{DS}	<i>Tensão entre dreno e fonte</i>
V_{GS}	<i>Tensão entre porta e fonte</i>
V_P	<i>Voltagem saída filme principal</i>
V_{pH}	<i>Voltagem devido pH</i>
V_R	<i>Voltagem devido ruído</i>
V_{S1}	<i>Voltagem saída filme principal</i>
V_{S2}	<i>Voltagem saída filme contraste</i>
V_{saída}	<i>Voltagem saída sensor diferencial</i>
V_T	<i>Tensão de limiar (threshold)</i>
W	<i>Largura do filme</i>
ZnO	<i>Óxido de zinco</i>
δ	<i>Ruído de uma fonte específica</i>
μ_N	<i>Mobilidade dos elétrons</i>
Ω/cm²	<i>Ohms por centímetro quadrado</i>

SUMÁRIO

1. Introdução	22
2. Revisão teórica	24
2.1. Polímeros condutores: Polianilina	24
2.1.1. Estados de oxidação	24
2.1.2. Aplicações	25
2.1.3. Polimerização	26
2.2. Sensores	27
2.2.1. MOSFET (<i>Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor</i>)	28
2.2.2. ISFET (<i>Ion Sensitive Field-Effect Transistor</i>)	32
2.2.3. EGFET (<i>Extended Gate Field-Effect-Transistor</i>)	33
2.2.4. Sensor FET diferencial	35
2.2.5. Sensores óticos	38
2.2.5.1. Sensores óticos com PANI	38
3. Metodologia experimental	40
3.1. Eletrodeposição de filmes finos de PANI	40
3.2. Sensores eletroquímicos: S-EGFET, IA-EGFET e D-IA-EGFET.	41
3.2.1. S-EGFET	41
3.2.1.1. Caracterização do MOSFET	42
3.2.2. IA-EGFET	44
3.2.2.1. Fabricação do sensor IA-EGFET: projeto circuito elétrico	45
3.2.2.2. Fabricação do sensor IA-EGFET: construção circuito elétrico (PCB)	45
3.2.2.3. Ganho do IA-EGFET	47
3.2.3. D-IA-EGFET	48
3.2.3.1. Medidas sensor diferencial D-IA-EGFET	49
3.2.4. Parâmetros	51
3.2.4.1. Sensibilidade	51
3.2.4.2. Linearidade	51
3.2.4.3. Histerese	52
3.2.5. Filmes para sensores potenciométricos	52
3.3. Sensor ótico	54
3.3.1. Transdutor opto-químico	54
3.3.2. Configuração do sensor	54
3.3.3. Análise espectral e parâmetros	55
3.4. Análise morfológica e ótica	56

3.4.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
3.4.2.	Espectroscopia visível de reflexão	56
4.	Resultados de PANI-EGFET	58
4.1.	Comparação IA-EGFET e S-EGFET	58
4.2.	Conclusões Sensor PANI-EGFET	77
5.	Resultado do sensor EGFET diferencial	79
5.1.	Sensor D-IA-EGFET	79
5.2.	Conclusões EGFET diferencial	88
6.	Resultados do Sensor ótico	89
6.1.	Sensor ótico com filme de PANI	89
6.2.	Conclusões sensor ótico	100
7.	Conclusões	101
	Referências	103

1.Introdução

O desenvolvimento e aperfeiçoamento de sensores é uma das áreas mais importantes do mundo tecnológico e científico por trabalhar com a extensão de nossos sentidos capaz de transcrever e perceber a natureza. As necessidades de diversas áreas como química clínica, processos industriais e medicina fazem avançar as pesquisas nesse tema.

Sensores de íons, em especial de íons H^+ , são de extrema importância por fornecerem informações acerca do pH, sendo este um dos parâmetros mais importantes em muitas áreas como indústria, agricultura, biologia e meio ambiente. No laboratório, muitos processos químicos e biológicos dependem do valor de pH, o que o torna um dos parâmetros de medição de maior importância. O método clássico de medida do valor de pH é feito com eletrodo de vidro. Este, porém, apresenta diversas desvantagens como alta impedância, alto custo, tamanho, fragilidades mecânicas e formato limitado, o que diminui seu campo de uso.

Uma classe de sensores químicos largamente utilizados são os sensores eletroquímicos potenciométricos. Em 1970, surge o ISFET (*Ion Sensitive Field-Effect Transistor*) como alternativa ao eletrodo de vidro no campo de medição de pH. Seu desenvolvimento tecnológico surge a partir do MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*), no qual o metal da porta é retirado para expor o óxido isolante da camada inferior à solução. Este sensor, porém, apresentava problemas com o isolamento do sistema FET em relação à solução, uma vez que o contato entre ambos é prejudicial às medidas. Surge como alternativa o EGFET (*Extended Gate Field-Effect Transistor*), que é resultado de uma alteração estrutural do ISFET, em que a porta é estendida permitindo isolamento total do FET em relação à solução. Assim como os demais sensores eletroquímicos, este trabalha com um componente sensível a íons conectado a um sistema físico-químico de alta impedância de entrada para transdução do sinal.

Em uma nova etapa, surge o modo diferencial de operação do sensor, que para os sensores descritos, busca anular alguns inconvenientes como: dependência com a temperatura, com a luz, com a concentração das soluções investigadas, histerese, variação ao longo do tempo, e para diminuição do ruído de origem eletrônica. Esse sensor funciona com a presença de um componente sensível

principal e um componente sensível de contraste com sensibilidades, ao íon de interesse, diferentes, gerando um valor resultante diferencial de sensibilidade capaz de detectar seu alvo e minimizar as interferências destes outros fatores.

Os componentes sensíveis a íons para os sensores potenciométricos descritos são caracterizados por serem filmes finos de materiais que apresentem resposta ao contato com o analito alvo. Entre os diversos materiais existentes para esta função, destacamos os polímeros condutores (PC), em especial a polianilina (PANI). Sua característica de realizar reações de protonação e desprotonação em contato com meios ácidos e básicos é extremamente útil para utilizar nesses sensores químicos de pH. Inclusive, o desenvolvimento de filmes com sensibilidades distintas para uso em sensores diferenciais já foi realizado pela deposição de camadas poliméricas sobre filmes de materiais clássicos, a fim de alterar sua resposta. Outra propriedade marcante da PANI é o eletrocromismo, que significa que sua cor varia de acordo com seu estado de oxidação, que muda de acordo com a protonação e desprotonação.

Sensores químicos óticos são utilizados obtendo-se informações sobre a interação entre a radiação e a matéria. Essa informação pode ser obtida da reflexão e da refração da radiação, que irá depender das propriedades e composição da amostra. Utilizando a característica da PANI, em que mudanças da sua estrutura resultam em mudanças óticas, podemos utilizar filmes finos do polímero como um transdutor ótico para um sensor que utilize instrumentos de laboratório, que podem ser até mesmo portáteis.

Trabalhamos em duas frentes: para desenvolver e caracterizar filmes de PANI que possam ser utilizadas em sensores, e com as estruturas destes, através do desenvolvimento de uma eletrônica para sensor eletroquímico potenciométrico no modo diferencial de operação e uma alternativa de transdução com filmes do polímero condutor, através de um sensor ótico.

A pesquisa científica, com os sensores e os materiais descritos nesta dissertação, busca desenvolver e aperfeiçoar técnicas e práticas na área das ciências médica e biológica, bem como aperfeiçoar suas aplicações, indo ao encontro dos objetivos e metas do programa de pós-graduação em Física Aplicada à Medicina e Biologia.

2. Revisão teórica

O capítulo *Revisão teórica* traz o embasamento técnico científico para a realização deste projeto. Traremos as principais fontes e referências com o desenvolvimento histórico e o estado da arte sobre a polianilina e sua fabricação, processamento, aplicações e caracterização, assim como de sensores eletroquímicos potenciométricos do tipo EGFET e sua eletrônica, aplicação e modo diferencial de operação, e sensores óticos químicos com o uso de PANI.

2.1. Polímeros condutores: Polianilina

O interesse em polímeros condutores (PC) aumentou nas últimas décadas [1]. Apesar de polímeros serem historicamente bons isolantes elétricos, a descoberta de alguns que possuíam propriedades semicondutoras e condutores, iniciou uma nova e rica área de pesquisa, devido as suas mais diversas possibilidades de aplicação, [2], [3]. Um dos PC mais utilizados é a polianilina (PANI), que tem recebido grande atenção da comunidade científica e industrial nos últimos anos, apesar de sua descoberta datar do século XIX. A importância de PANI surge também devido a sua facilidade de síntese, monômero de baixo custo, propriedades ajustáveis, vários estados de oxidação, atividade elétrica e ótica, e boa estabilidade mecânica, térmica e química [4].

2.1.1. Estados de oxidação

PANI possui diversos estados de oxidação, diferentemente de outros PC. Cada estado de oxidação representa uma forma de existência da PANI na natureza. Os três estados que existem para PANI são: leucoesmeraldina (LE, do inglês *leucoemeraldine*) que é seu estado totalmente reduzido, usualmente presente na cor amarela, base esmeraldina (EB, do inglês *emeraldine base*) que é seu estado meio reduzido meio oxidado, usualmente na cor azul, e a pernigranilina (PE, do inglês, *pernigraniline*) que é seu estado totalmente oxidado, usualmente na cor preta [4].

Cada estado de oxidação da PANI pode existir em sua forma respectiva de base ou protonada, que seria o sal [5]. A única forma condutiva da PANI é o sal de esmeraldina (ES, do inglês *emeraldine salt*), que é obtido pela dopagem ou protonação da base esmeraldina, usualmente encontrado na cor verde, [4], [6], [7]. Todos os estados de oxidação de PANI são mostrados na Figura 2.1.1.

Figura 2.1.1 – Diferentes formas de PANI de acordo com seu estado de oxidação e correspondente coloração na qual é encontrada.

Além das mudanças nos níveis de oxidação, todas as transições entre as formas de PANI trazem consigo também mudança na cor, como já foi observada, e nas características de condutividade. Desta forma, a condutividade elétrica de PANI é dependente tanto do estado de oxidação quanto do grau de protonação. Todas as alterações e transições entre as formas de PANI podem ocorrer química ou eletroquimicamente.

2.1.2. Aplicações

Todas as qualidades e vantagens de PANI fazem deste material um polímero promissor em diversas áreas de aplicação prática: fontes de energia recarregáveis, escudos magnéticos, capacitores eletroquímicos, dispositivos eletrocromáticos, proteção contra corrosão, capacitores, dispositivos de memória digital, diodos, células solares, diodos emissores de luz orgânicos (OLED, do inglês, *organic light emitting diode*), sensores e biossensores, [2], [8]–[15].

Entre todas as possíveis aplicações de PANI, nosso foco é em sensores químicos, especificadamente, sensores de pH. A sensibilidade de PANI a pH vem da influência deste nas reações redox do polímero [16]. O polímero pode ser protonado, mudando sua forma de base esmeraldina para sal de esmeraldina, através de um ácido protônico ou dopagem eletroquímica. A Figura 2.1.2 mostra o processo de protonação da base esmeraldina para sal de esmeraldina. A

protonação por ácido protônico ocorre nos anéis quinoides, anel que é caracterizado pelo grupo de nitrogênio imino, que apresenta larga afinidade por cargas [17], o que permite que se alcance um equilíbrio entre esses grupos e os prótons no meio em contato com o polímero [18]. Assim, como ocorre para outros PC, este equilíbrio gera uma resposta potenciométrica que é possível de ser mensurada.

Figura 2.1.2 – Processo de protonação da PANI. Em contato com ácido protônico, ocorre a protonação nos anéis quinoides, que possuem alta afinidade por cargas.

PANI é também um material poli-eletrocromico, o que significa que este polímero apresenta espectros eletrônicos, UV e visível, distintos para cada estado de oxidação [14]. Além das diversas aplicações possíveis para estes materiais eletrocromicos, como OLED, displays e etc., também existe a possível aplicação em sensores óticos. O eletrocromismo da PANI ocorre através de um processo de duas etapas de oxidação, por cátions e intermediários, o que permite que o polímero apresente diferentes picos energéticos de absorção e reflexão.

2.1.3. Polimerização

PANI já foi sintetizada de diferentes maneiras, das quais podemos citar o método químico, eletroquímico, por molde, por enzima, por luz, plasmático, dentre outros. Os métodos químicos podem ser por heterofase, solução, automontagem, entre outros. Polimerização química é utilizada quando uma grande quantidade de polímero é requerida, já que pode aliar este requisito à alta qualidade polimérica [19].

PANI obtida por eletrodeposição é usualmente depositada sobre um eletrodo, entretanto, há rotas eletroquímicas em que se produziram coloides de PANI para fins específicos [20]. Eletrodeposição de PANI é normalmente operada em forte meio ácido, com condições experimentais tais como: material do eletrodo, composição do eletrólito, ânion dopante, pH da solução, todos tendo influência na natureza do processo de polimerização. Este método é particularmente atrativo por produzir polímeros com boa homogeneidade, forte adesão ao substrato e estabilidade química [21].

Os processos de eletrodeposição podem ser galvanostático, em que se aplica uma corrente constante para a produção do polímero, potenciostático, em que se aplica um potencial constante e potenciodinâmico, com o potencial cíclico [2]. No primeiro método, anilina é polimerizada em um sistema de dois ou três eletrodos mergulhados em uma solução eletrolítica e uma corrente estabelecida gera PANI na superfície de um eletrodo. Polimerização potenciostática produz um pó do polímero que adere fracamente à superfície do eletrodo. Entretanto, a deposição pelo uso de um potencial cíclico que varia entre dois limites estabelecidos, produz um filme que se adere fortemente ao substrato. Esses filmes finos assim produzidos podem ser reduzidos ou oxidados para controlar sua condutividade.

No processo eletroquímico de potencial cíclico, o filme de PANI é produzido variando o potencial de um valor de repouso até um valor de Potencial Máximo (P), por um dado Tempo de Deposição (T) em taxa constante, que são selecionados para induzir polimerização. A carga que é depositada sobre o substrato/eletrodo, Q_D , é diretamente proporcional a esses dois principais parâmetros [22], [23]:

$$Q_D \approx T^2 \cdot \exp(P) , \quad (1)$$

estabelecendo-se assim uma relação que indica que a quantidade de material polimérico depositado sobre o substrato/eletrodo aumenta para valores maiores dos parâmetros de deposição.

2.2. Sensores

Um sensor pode ser definido como um dispositivo capaz de transformar um sinal de entrada, uma forma específica de energia, em um sinal de saída coerente. Tratando-se de sensores baseados em dispositivos do estado sólido, o sinal de entrada e o de saída são sinais elétricos. Entretanto, temos que um sensor possui uma excitação externa que deve ser detectada e medida [24]. A cada energia associada à excitação externa que será detectada temos um tipo de sensor. Estes podem ser divididos em seis grupos: químicos, elétricos, magnéticos, mecânicos, radiativos e térmicos. A

Figura 2.2.1 traz uma ilustração sobre as classes de sensores e seu funcionamento esquemático para os sensores semicondutores do estado sólido.

Figura 2.2.1 – Funcionamento esquemático de um sensor com diversas fontes de excitação.

A importância dos sensores químicos surge de sua capacidade de analisar o meio ambiente, detectando que substâncias estão presentes e sua quantidade. Eles podem, portanto, analisar uma excitação química [25]. Eles são compostos de dois componentes conectados: o sistema de reconhecimento químico e o transdutor físico-químico. Estes podem ser de diversos tipos e podemos citar os sensores de transdutores de efeito de campo sensíveis a íon (ISFET, do inglês, *Ion Sensitive Field-Effect Transistor*), os transdutores de efeito de campo de porta estendida (EGFET, do inglês, *Extended Gate Field-Effect Transistor*), os biossensores, e outros diversos [26], [27].

Devido às diversas técnicas modernas de fabricação de dispositivos microestruturados do estado sólido, temos a possibilidade de construir esses sensores de diferentes formas, por processos de microfabricação. Entretanto, temos como base para esses sensores o transistor do efeito de campo, MOSFET (do inglês, *Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor*). Nas próximas seções iremos discutir seu funcionamento e o desenvolvimento para os outros sensores derivados deste dispositivo.

2.2.1. MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor*)

O MOSFET possui uma estrutura em que há um substrato de material semicondutor (*S*), dopado tipo-*p* (portadores positivos, buracos), tipicamente silício. Sobre esse substrato temos uma camada de material isolante que o recobre, tipicamente um óxido (*O*), como por exemplo, óxido de silício, SiO_2 . Sobre este óxido, temos uma camada metálica (*M*), que é depositada.

Este transistor possui três terminais: a fonte (*S*, do inglês, *source*), o dreno (*D*, do inglês, *drain*), ambos semicondutores dopados do tipo-*n* (portadores negativos, elétrons), e a porta (*G*, do inglês, *gate*). Inicialmente, as regiões do tipo-*n* são iguais em função. Com as conexões estabelecidas no dispositivo, a fonte assume sua função especial. A porta metálica não é eletricamente conectada a nenhuma parte do dispositivo, caracterizando o efeito de campo (do inglês, *field-effect*). A Figura 2.2.2 traz um esquema do MOSFET.

Figura 2.2.2 – Esquema da estrutura do MOSFET com as suas regiões destacadas.

O MOSFET é um tipo de transistor controlado por tensão. Sua operação se baseia no controle da corrente em função da tensão na porta (*gate*) [28]. Três situações distintas podem ocorrer quando esta voltagem externa é aplicada.

Figura 2.2.3 – Diagrama de bandas de energia para o MOSFET. E_C é a energia da banda de condução, E_i nível da energia intrínseca, E_F nível de Fermi e E_V da banda de valência.

A Figura 2.2.3 traz o diagrama de bandas de energia para os casos. Temos uma configuração de acumulação, uma de depleção e outra de inversão. Se um potencial negativo é aplicado à porta do transistor, teremos buracos, cargas positivas, se acumulando na superfície do semiconductor. Com uma polarização inversa, positiva, sobre a porta, os buracos irão para longe do semiconductor, como resultado, forma-se uma região de depleção. Se, entretanto, a magnitude deste potencial for alta o suficiente, elétrons começam a aparecer e enriquecer a interface semiconductor/isolante (uma vez que esse é dopado com buracos, tipo-*p*). Com uma estrutura inversa, semiconductor tipo-*n* no substrato e tipo-*p* para D e S, as polarizações contrárias produzem o mesmo efeito. A Figura 2.2.4 traz uma representação do MOSFET em inversão.

A largura da camada de depleção é mantida constante. Entre o metal e o semiconductor, temos o aparecimento de um campo elétrico. No estado de inversão, forma-se um canal de condução entre as zonas do tipo-*n* devido aos seus elétrons livres. Este é o funcionamento base da amplificação do transistor. Variação da tensão na porta causa uma modulação da intensidade do campo elétrico na camada isolante. Esta modulação no campo gera uma alteração na resistência do canal, amplificando o sinal da porta.

Uma diferença de potencial V_{DS} (do inglês *drain-source*) entre dreno e fonte, quando aplicada, produz uma corrente I_{DS} , corrente entre dreno e fonte, que se origina no canal de condução. Portanto, esta corrente depende que ocorra a formação do canal.

Figura 2.2.4 – Esquema do MOSFET com a região de depleção formada por uma polarização positiva, e os elétrons da inversão.

O valor de V_{GS} para o qual ocorre a formação do canal de condução é chamado de tensão limiar, V_T (do inglês, tensão de *threshold*). Para o modelo do MOSFET, na descrição da relação entre corrente I_{DS} , e a tensão entre dreno e fonte, temos uma região linear seguida por uma região de saturação. Nesta região temos que o valor de corrente entre dreno e fonte I_{DS} pode ser dada por [29]:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_n C_{ox} \cdot \left[(V_{GS} - V_T) - \frac{V_{DS}}{2} \right] \cdot V_{DS} , \quad (2)$$

em que W é a largura do canal, L seu comprimento, μ_n mobilidade dos elétrons, C_{ox} a capacitância de placas paralelas da porta por unidade de área, V_{GS} a tensão entre porta e fonte, e V_{DS} a tensão entre dreno e fonte. A equação (2) é válida até a região de máximo, isto é, para o valor de V_{DS} de saturação, que vale:

$$V_{DS}^{Saturação} = (V_{GS} - V_T) \quad (3)$$

Substituindo esse valor na equação (2), obtemos o valor de corrente para a região de saturação:

$$I_{DS}^{Saturação} = \frac{W}{2L} \mu_n C_{ox} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (4)$$

Para valores de V_{DS} maiores que o valor de saturação, a corrente não varia mais e é possível distinguir claramente a diferença nas correntes devido à variação de tensão na porta. O gráfico da Figura 2.2.5 traz o comportamento do MOSFET com valores simulados.

Figura 2.2.5 – Curva característica do MOSFET. V_{GS} variando de 01 até 05 V.

2.2.2. ISFET (*Ion Sensitive Field-Effect Transistor*)

O ISFET pode ser entendido como um dispositivo que combina o funcionamento do transistor MOSFET e de um eletrodo de vidro para realizar medidas de atividade iônica. No MOSFET, como descrito na seção anterior, seu funcionamento se baseia na modulação das cargas no substrato semicondutor através da aplicação de um campo na porta metálica. Entretanto, sabemos que esse campo induzido pode ter outras origens, e uma dessas fontes seriam cargas, Q_{OS} , formadas na interface entre óxido e semicondutor. Esse fenômeno pode ocorrer pelo contato direto da camada de óxido – isolante – de um transistor MOSFET em uma solução aquosa, isto é, sem a camada metálica do dispositivo. O que ocorre é que a camada de óxido de silício, SiO_2 , possui propriedades de hidratação similares à de um eletrodo de vidro, sendo que uma camada dupla será formada na interface entre solução e óxido, e esta camada irá interagir com as cargas da interface entre óxido e semicondutor (substrato), Q_{OS} . Como consequência, temos que uma mudança na condutividade do canal será uma resposta direta da mudança da atividade iônica da solução. Temos assim um dispositivo FET sensível a íons [30]. A Figura 2.2.6 traz um esquema simplificado de um ISFET baseado em um MOSFET.

Figura 2.2.6 – Esquema simplificado de um ISFET baseado em um MOSFET.

Um sensor de pH desenvolvido por meio da tecnologia descrita, é um sensor sensível a íons H^+ . As propriedades do ISFET são alteradas de acordo com a camada sensível a íons utilizada como

óxido isolante da estrutura do dispositivo. Com as técnicas modernas de fabricação do dispositivo, podemos obter sensores planares, com as conexões de fonte e dreno juntas no mesmo lado com a porta, sendo que a principal diferença entre ISFET e MOSFET é a escolha do material isolante mais externo, que determina a sensibilidade e seletividade do sensor. Nos momentos iniciais, os materiais eram escolhidos de acordo com a disponibilidade para fabricação, enquanto que hoje a pesquisa é voltada para o desenvolvimento de materiais capazes de serem utilizados [31].

Seu desenvolvimento foi uma alternativa aos eletrodos frágeis de vidro para medidas de pH e concentração de íons (Na^+ , K^+ , Cl^- , etc.). Porém, o ISFET possui diversas desvantagens como instabilidade, devido ao encapsulamento que deve isolar o FET da solução iônica, e baixa sensibilidade a corrente [32].

2.2.3. EGFET (*Extended Gate Field-Effect-Transistor*)

O EGFET é resultado de uma modificação na estrutura do sensor ISFET em que a camada quimicamente sensível é fabricada separadamente e conectada à porta do transistor [33]. Esse surgiu como alternativa ao problema do encapsulamento apresentados pelo ISFET, isolando a estrutura FET do ambiente químico. A Figura 2.2.7 traz uma representação simplificada de um EGFET baseado em um MOSFET.

Figura 2.2.7 – Representação esquemática de um EGFET em que o material quimicamente sensível é conectado à porta de um MOSFET.

Os sensores do tipo EGFET possuem diversas vantagens inerentes ao seu sistema e composição como facilidade de fabricação, menor influência de iluminação e temperatura de

operação, filme sensível descartável, descritos em [34], e vantagem da não necessidade da fabricação do MOSFET, [32], [35].

Podemos dividir os tipos de EGFET em duas classes: os sensores do tipo EGFET em que conectamos o filme quimicamente sensível à porta de um dispositivo MOSFET já existente, normalmente um dispositivo comercial. Esse dispositivo será chamado de *Single*-EGFET (S-EGFET) por ser constituído da maneira mais simples, que é a conexão do material sensível ao transistor [36]. A outra classe utiliza o conceito exposto por Van der Spiegel [33], de que a configuração desses sensores potenciométricos consiste de um filme quimicamente sensível conectado a um dispositivo de alta impedância de entrada, que possibilita o uso de um circuito amplificador instrumental, com o uso de dispositivos do tipo amplificador operacional (AmpOp) com um MOSFET em seu estágio de entrada, em que conectamos os filmes sensíveis à sua entrada. Esse dispositivo será chamado de *Instrumental Amplifier*-EGFET (IA-EGFET). A principal diferença entre esses sistemas é a necessidade de um potencial de grau aplicado ao eletrodo de referência do sistema S-EGFET, para vencer o valor da tensão limiar, V_T , do MOSFET comercial utilizado, enquanto no sistema IA-EGFET o eletrodo de referência é aterrado. Mais detalhes da construção desses sensores na seção *Metodologia experimental*.

Os mecanismos de sensibilidade a íons do sensor de pH ISFET e EGFET é o mesmo, sendo que a principal diferença entre esses sensores é a impedância dos filmes sensíveis. Os materiais comumente utilizados em ISFET não se mostraram bons para EGFET. O material do componente sensível a íons do EGFET deve ser altamente condutivo de forma a poder transmitir os sinais do processo de medida facilmente [37]. Desta forma, podemos citar como material utilizado em sensores EGFET: AlO_3 , PtO_2 , IrO_3 , TiO_2 [38], V_2O_5 [32], $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ [39] SnO_2 [36], [40], FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) [41], ZnO [42]–[44], polímeros [13], entre outros.

A teoria que descreve o mecanismo de sensibilidade a íons para muitos desses materiais descritos, os metais-óxidos, é a teoria do sítio de ligação, desenvolvida por Nernst [45]. Este modelo representa o mecanismo responsável pelo aparecimento do potencial na superfície do material quimicamente sensível a íons, devido a variação do pH no meio analisado. A superfície de um óxido metálico contém grupos hidroxilas. Estes podem receber ou doar um íon H^+ , próton, sendo chamados de sítios protonados e desprotonados, respectivamente, além do sítio neutro, que não interage, e é chamado de sítio anfótero. Através de uma análise matemática adequada, chegamos a uma expressão para a sensibilidade, S , a pH do sensor com esses materiais:

$$S = \frac{\partial V}{\partial \text{pH}} = 2,3 \left(\frac{KT}{q} \right) \frac{\beta}{\beta + 1}, \quad (5)$$

sendo que K é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, q a carga e β um parâmetro de sensibilidade, dado por:

$$\beta = \frac{4qN_s}{C_iKT} \left(\frac{K_b}{K_a} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

Na equação (6), C_i é a capacitância da interface, N_s o número de sítios por unidade de área, K_a a constante de comportamento ácido e K_b a do comportamento básico da superfície. Para esses sensores, a sensibilidade é a propriedade mais importante. O valor teórico esperado na condição ótima é de 59 mV/pH, chamado de valor de Nernst, atuando em faixa de pH de 2 a 12.

2.2.4. Sensor FET diferencial

Com o objetivo de reverter alguns problemas experimentais indesejados, como ruído e variação de temperatura, pode-se utilizar o sensor no modo diferencial de operação. Quando temos um sensor do estado sólido por efeito de campo IA-EGFET no modo diferencial de operação, obtemos o diferencial-IA-EGFET (D-IA-EGFET). Nesse caso temos que cada entrada do circuito amplificador instrumental (são duas) é conectada a um filme sensível próprio, tendo o filme principal, responsável pela sensibilidade ao analito alvo e também ao ruído, e o filme de contraste, teoricamente sensível apenas ao ruído. Desta forma, sensores do tipo EGFET no modo diferencial de operação possuem as vantagens da estrutura de porta estendida e a propriedade de ser insensível à variação de temperatura, luz, e concentração da solução [46]. A Figura 2.2.8 apresenta um diagrama de blocos para o funcionamento do sensor diferencial.

Figura 2.2.8 – Diagrama de blocos para a configuração do sistema do sensor diferencial.

Uma descrição importante e detalhada de um sensor químico de pH no modo diferencial apresenta a construção e performance de um sensor de contraste (ou referência) de efeito de campo, REFET (do inglês, *Reference Field-Effect Transistor*) [47]. Um filme insensível a íons é utilizado neste caso para gerar compensação de temperatura e ruído. Alguns tipos de REFET foram fabricados de maneira em que o sensor FET apresenta filmes sensíveis quimicamente inertes. Camadas poliméricas finas, que podiam ser bloqueadoras de íon ou não bloqueadoras de íons, depositadas sobre estruturas FET foram largamente utilizadas [48].

Outro objetivo quando se desenvolve um REFET do estado sólido é a possibilidade de miniaturização [49]. Com o objetivo de reverter problemas da impossibilidade de usar um eletrodo de vidro em sistemas miniaturizados, um sistema diferencial ISFET/REFET foi utilizado com um eletrodo de referência de ouro [50]. O REFET foi construído através da deposição por plasma de um fino filme polimérico no isolante da porta do transistor. Com a possibilidade de incorporação de um quase-eletrodo de referência de ouro ou platina, um REFET baseado em um filme polimérico de PVC insensível a pH foi desenvolvido [51].

Um ISFET diferencial baseado em três unidades diferentes foi proposto [52]. O ISFET principal de alta sensibilidade era composto em um filme de $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, o ISFET de contraste de baixa sensibilidade era composto de $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$, e o contra eletrodo era feito de Au/Cr. As duas últimas unidades cumprem o papel de um ISFET de referência, ou seja, um REFET. O esquema conceitual descrito acima, com um par diferencial de componentes quimicamente sensíveis, também foi estudado utilizando Si_3N_4 e SiO_2 em um sensor miniaturizado fabricado com tecnologia CMOS (do inglês, *Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*), um tipo de tecnologia para fabricar circuitos integrados, totalmente integrado em um microssistema biomédico [53].

Um sensor de pH EGFET no modo diferencial foi desenvolvido com um filme principal de SnO_2 depositado sobre um substrato de óxido de índio dopado com estanho (ITO, do inglês, *Indium Tin Oxide*), e um de contraste com polipirrol eletropolimerizado sobre uma amostra de SnO_2/ITO [54]. Biossensores do estado sólido de ureia no modo diferencial também já foram propostos [55], [56].

Portanto, um sensor EGFET no modo diferencial de operação deve ter um componente quimicamente sensível, usualmente um filme, com uma alta sensibilidade ao íon alvo e um filme de contraste com pequena sensibilidade a esse íon. O filme de contraste também deve apresentar a mesma sensibilidade para as fontes de ruído como o filme principal. Um eletrodo de referência ou um quase-eletrodo que permita o contato elétrico ao eletrólito de teste e defina seu potencial elétrico também deve ser utilizado.

A voltagem de saída ($V_{Saída}$) do sensor diferencial D-IA-EGFET pode ser escrito como função das voltagens dos filmes sensíveis principal e de contraste, V_P e V_C , respectivamente:

$$V_{Saída} = V_P - V_C \quad (7)$$

A voltagem de saída de cada sensor individual pode ser descrito como a soma de dois componentes, o primeiro cuja origem é o analito alvo, e o segundo as influências indesejadas (ruído elétrico, temperatura, luz, tempo, concentração da solução, etc.):

$$V_{Saída} = (V_{pH}^P + V_R^P) - (V_{pH}^C + V_R^C) \quad (8)$$

Nesta equação temos que V_{pH} é referente ao sinal gerado pelo pH do meio, e que V_R é o sinal do ruído generalizado (todas as possíveis fontes). Introduzindo a sensibilidade de cada filme a pH como sendo S_{pH} , podemos escrever:

$$V_{Saída} = (S_{pH}^P \cdot pH + V_R^P) - (S_{pH}^C \cdot pH + V_R^C) \quad (9)$$

Podemos reescrever a equação (9), introduzindo a sensibilidade diferencial, S_D , como sendo a diferença entre as duas sensibilidades:

$$V_{Saída} = S_D \cdot pH + (V_R^P - V_R^C) \quad (10)$$

A equação (10) nos permite concluir que variações na voltagem total de saída do sensor D-IA-EGFET ocorre quando a influência de fontes não desejadas de ruído aparece de forma não balanceada para os dois filmes envolvidos, o principal e o de contraste. Nesse caso, o filme principal e de contraste não apresentam um modo comum de rejeição da voltagem criada pelo ruído, caracterizada como sendo uma sensibilidade a ruído, tendo:

$$V_R^{P,C} = \sum_i S_{\delta_i}^{P,C} \cdot \delta_i \quad (11)$$

Repare que cada valor de S_{δ} representa a sensibilidade a ruído para uma fonte específica, i indicado no somatório, como temperatura, concentração, ruído elétrico, luz e outros, tanto para o filme principal como o de contraste.

Para que o sensor no modo diferencial de operação funcione de forma correta, os filmes quimicamente sensíveis, principal e de contraste, devem possuir sensibilidades com valores diferentes e, de preferência, com grande diferença absoluta, para que a diferença de tensão medida seja mensurável. Existem diversas maneiras de se obter filmes sensíveis com sensibilidades distintas:

filmes feitos de materiais diferentes com sensibilidades diferentes [46], [57], filme principal ou de contraste com camada polimérica depositada [50], filmes feitos do mesmo material com propriedades estruturais diferentes influenciando em suas sensibilidades [58], entre outras.

2.2.5. Sensores óticos

Os sensores óticos (opto-químicos) são uma alternativa para os sensores químicos. Esse sistema recentemente aumentou em importância devido às vantagens como custo, tamanho, tempo de resposta, não necessita de um sensor de referência e não sofre com interferências de natureza elétrica e eletromagnética [59], [60]. Um sensor opto-químico é composto de um analito alvo, a plataforma de transdução e o circuito eletrônico para processar a informação. O interesse aumentou recentemente para todos os três componentes que são básicos no sistema.

Seu funcionamento é baseado nos resultados obtidos da interação entre radiação e matéria, sendo que a radiação eletromagnética, que caracteriza um sensor ótico em uma dada faixa restrita do seu espectro energético, é a mais importante para sensores. A radiação eletromagnética pode interagir com a matéria de duas formas: elasticamente e inelasticamente, em que não ocorre perda de energia e onde ocorre perda de energia, respectivamente. Na classe de interação elástica, temos dois fenômenos óticos: refração e reflexão, que nos fornecem informações sobre uma amostra, uma vez que as respostas obtidas dependem da composição desse material que forma a amostra.

Entretanto, interações inelásticas são muito mais úteis para sensores. Essas interações são caracterizadas pela absorção de fótons pelo meio. Essa energia absorvida pode iniciar vários processos distintos nas moléculas, dependendo das características destas. Cada um desses processos é capaz de gerar respostas diferentes que podem ser monitoradas e, conseqüentemente, traduzidas em informação. Para sensores químicos, a faixa mais importante é na região do ultravioleta (UV), do visível e do infravermelho.

Portanto, medidas óticas de amostras em contato com soluções que contenham um analito de interesse que altere as propriedades da amostra podem ser utilizadas para sensores químicos, uma vez que se estabeleça uma relação entre o analito e a resposta ótica.

2.2.5.1. Sensores óticos com PANI

Além de sensores de pH, outros agentes químicos importantes já foram monitorados por sensores opto-químicos. Para monitoramento de ar, existem sistemas para monitoramento de gás hidrogênio (H_2) e hidrocarbonetos (HC) [61], ou gases oxidantes, como por exemplo, O_3 , NO_2 e outros [62], utilizando nanofios de GaN/InGaN. Além de nanofios do grupo nitreto-III, a PANI

também é adequada para medir pH opticamente, isso devido a sua propriedade de eletrocromismo. Os diferentes graus de protonação do polímero geram um espectro ótico diferente.

Na literatura encontramos exemplos de sensores opto-químicos de pH baseados em espectros de absorbância de PANI. Sensores opto-químicos de pH com camadas de filmes PANI criadas por oxidação química são utilizados verificando variações no espectro de absorção na região do infravermelho [63]. Quando o sensor faz uso de variações no espectro de absorção na região do visível, PANI já foi descrita por ser preparada por polimerização oxidativa, ou por evaporação de solvente em solução aquosa contendo álcool polivinílico (PVA, do inglês, *polyvinyl alcohol*) que resulta em membranas e compósitos [64]. Temos que filmes de PANI são possíveis de serem utilizados em sensores opto-químicos na região visível do espectro. Além disso, para materiais sólidos, espectroscopia de reflexão é uma alternativa interessante para medidas espectroscópicas [65], o que torna a junção de espectros de reflexão e na região do visível, interessante para filmes de PANI, na a construção de sensores óticos.

Sensores de pH com resposta aprimorada por aplicação de polarização elétrica com InGaN utilizou a resposta a pH e à polarização da intensidade de fotoluminescência para criar um sensor opto-químico com sensibilidade a pH máxima e otimizada [66].

Protonação de PANI pode ocorrer através de ácido protônico ou dopagem eletroquímica. Esse processo de protonação pode ser estabelecido como uma transição isolante-metal que gera uma segregação de fase entre regiões metálicas (base esmeraldina protonada, ou sal de esmeraldina) e não metálicas (base esmeraldina não protonada) do polímero [67]–[69]. A presença de um campo elétrico induz agregação polimérica entre as regiões metálicas juntamente da difusão de íons para dentro da estrutura do polímero, o que causa alterações no grau de protonação interna [7], [70]. Como a resposta ótica é proporcional à contribuição de toda a membrana [4], a resposta do polímero, aprimorada por aplicação de polarização elétrica, muda.

3. Metodologia experimental

A correta e detalhada descrição da metodologia experimental adotada no trabalho permite ao leitor um bom entendimento dos resultados posteriormente apresentados. A metodologia da pesquisa científica estabelece os procedimentos e as técnicas utilizadas, que deverão ser utilizadas para obter os resultados pertinentes. Esta seção contará com a descrição da produção dos filmes finos de PANI, a construção dos sensores eletroquímico e ótico, a utilização dos filmes nos sensores e seu processo de caracterização. Para todos os experimentos em que forem mencionadas, as soluções tampão de pH foram feitas baseando-se nas soluções de McIlvaine [71]. Utilizamos ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) 0,1 M e fosfato dissódico (Na_2HPO_4) 0,1 M para preparar soluções de pH do 2 ao 8, que são aferidas por um pH-metro comercial. Esta faixa de valor de pH é definida por utilizar os mesmo precursores e concentração dos eletrólitos, diminuindo influências de seletividade e força iônica.

3.1. Eletrodeposição de filmes finos de PANI

Os filmes finos de PANI foram produzidos pelo método de eletrodeposição sobre substrato de FTO/Vidro. Para isso, foi preparada uma solução aquosa ácida de polimerização com 0,1 M de anilina ($C_6H_5NH_2$, obtida pela empresa Vetec Brazil) e 1,0 M de ácido clorídrico (HCl). A solução de 250 mL foi preparada pela dissolução de 2,3 mL de anilina e 7,8 mL de ácido clorídrico. Esta solução foi desoxigenada borbulhando-se N_2 por 15 minutos [72]. Seu pH estava na faixa de 0,5 e 1.

Um processo de eletrodeposição simples, de baixo custo, reproduzível e que permitiu a fabricação de diversos filmes para os experimentos é descrito para filmes finos de Bi_2Te_3 [73] e para amostras de PANI por Roy e colegas em 2008 [74] e Chatterjee e colegas em 2011 e 2013 [75], [76]. Uma célula eletroquímica foi montada possuindo um eletrodo de platina como ânodo. O eletrodo de platina foi utilizado por ser um material inerte que fornece elétrons para as reações de redução e oxidação que ocorrem, sem participar das reações [77]. Filmes de FTO foram utilizados como cátodo. Um potencial desejado era aplicado na solução através dos eletrodos por um gerador de

funções Agilent (modelo 33220A). Esse potencial era monitorado por um osciloscópio e a corrente por um amperímetro. A representação experimental é mostrada na Figura 3.1.1. A escolha do FTO como substrato deriva de suas qualidades conhecidas, como estabilidade temporal, sensibilidade e desempenho como sensor de pH [41]. Os filmes foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich. Possuíam área superficial de $1,0 \times 2,5 \text{ cm}^2$ e resistência de folha de $10 \Omega/\text{cm}^2$.

Figura 3.1.1 – Esquema de eletrodeposição de filmes finos de PANI.

Um potencial cíclico foi utilizado na eletrodeposição de filmes de PANI devido às suas vantagens. Desta forma, aplicávamos um potencial de repouso de $-0,2 \text{ V}$ e um potencial máximo (P) igual ou acima de $0,8 \text{ V}$. A taxa de varredura era de 50 mV/s . O tempo de deposição (T) também era ajustado de acordo com as propriedades desejadas para os filmes. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente. Ao término do processo, os filmes eram gentilmente lavados com água deionizada. Durante a lavagem o polímero mudava da cor verde para a azul em consequência da erosão de contra íons e prótons [78].

3.2. Sensores eletroquímicos: S-EGFET, IA-EGFET e D-IA-EGFET.

3.2.1. S-EGFET

O sensor eletroquímico potenciométrico S-EGFET (do inglês, *Single-EGFET*) foi construído utilizando-se de um MOSFET comercial CD4007. O filme sensível é conectado à porta do transistor

e mergulhado na solução tampão de pH. Um potencial de referência, V_{REF} , é aplicado através de um eletrodo de referência de cloreto de prata (Ag/AgCl). Esse potencial define, somado ao potencial da solução, ΔV , a tensão entre porta e fonte (V_{GS} , do inglês *gate-source*). Uma mudança através de um potencial degrau é aplicada ao eletrodo de referência, elevando seu potencial de zero para 5,0 V. Esse valor é escolhido para permitir que se vença a tensão de limiar do transistor, para que esse entre em funcionamento. O contato fonte-dreno também é polarizado (V_{DS} , do inglês *drain-source*) em 5,0 V. O esquema experimental para o S-EGFET é mostrado na Figura 3.2.1. Os potenciais são aplicados utilizando-se uma fonte de tensão DC de saída dupla, da Agilent (modelo 3696A).

Figura 3.2.1. – Esquema experimental do sensor S-EGFET.

Os valores obtidos são os da corrente entre dreno e fonte (I_{DS}). Esses valores de corrente são obtidos utilizando-se de uma unidade de aquisição de dados, da Agilent (modelo 34970A), e transformados em valores de potencial através da equação de caracterização do MOSFET. Para cada valor de solução tampão de pH realizávamos uma medida gravando o valor de I_{DS} por 60 segundos. Entre cada medida os filmes eram gentilmente lavados com água deionizada. Por fim, obtemos uma curva de resposta dos filmes, com tensão em função do pH.

3.2.1.1. Caracterização do MOSFET

A caracterização do MOSFET consiste em obter sua equação de caracterização, que correlaciona a corrente entre dreno e fonte, I_{DS} , com os valores de tensão gerados pelos prótons em

solução, que é traduzido como o valor de V_{GS} para as medidas realizadas. Inicialmente, temos os valores de corrente para diferentes valores de tensão entre porta e fonte, V_{GS} . Na região linear de funcionamento do MOSFET, é possível obtermos uma equação que correlaciona os dois valores, através de um ajuste. O gráfico da Figura 3.2.2 mostra a curva característica para o MOSFET comercial CD4007.

Figura 3.2.2 – Curva característica do MOSFET comercial CD4007. Observe o destaque para a região linear.

A partir desse gráfico obtemos uma equação característica parcial para o MOSFET:

$$\frac{(I_{DS} + 0,00582)}{0,00229} = V_{GS} \quad (12)$$

Tendo que a tensão entre porta e fonte é o somatório do potencial de referência e do potencial gerado pelos íons da solução, isto é, $V_{GS} = 5 + \Delta V$, portanto:

$$\frac{(I_{DS} + 0,00582)}{0,00229} - 5 = \Delta V \quad (13)$$

Sendo a equação (13) a equação característica do MOSFET para aplicação no sensor S-EGFET. Utilizando-se esta equação, podemos obter os valores de voltagem a partir da corrente entre dreno e fonte para cada valor de pH das soluções tampão.

3.2.2. IA-EGFET

O sensor eletroquímico potenciométrico IA-EGFET (do inglês, *Instrumental Amplifier-EGFET*) foi construído baseando-se na configuração de sensores potenciométricos em que há uma membrana quimicamente sensível conectada a entrada de um circuito integrado que possui alta impedância, formado por um dispositivo FET nesta entrada [33]. Nós desenvolvemos, portanto, um sistema elétrico baseado no circuito amplificador instrumental utilizando o amplificador operacional (AmpOp) CA3140. O circuito amplificador instrumental é caracterizado por sua alta impedância de entrada e estabilidade, com ganho variável de acordo com os resistores em malha. O circuito consiste de dois estágios. O primeiro estágio é formado por dois dispositivos AmpOp atuando como seguidores de tensão com elevada impedância de entrada. Suas saídas são conectadas às entradas de um terceiro AmpOp, como segundo estágio, atuando como amplificador diferencial [79].

A Figura 3.2.3 mostra o sistema experimental do sensor IA-EGFET de ganho unitário. Para as medidas, o filme sensível é conectado à entrada principal e imerso na solução enquanto a segunda entrada é aterrada. Um eletrodo de referência (Ag/AgCl) é imerso na solução e também aterrado. O potencial gerado pelas cargas em solução é mensurado pelo sistema para cada valor de pH por 60 segundos. Entre medidas, o filme é lavado com água deionizada. Com os valores de potencial em função do pH, obtemos os parâmetros desejados. A seguir apresentaremos os processos de fabricação do sensor IA-EGFET.

Figura 3.2.3 – Sensor IA-EGFET. À direita temos o circuito amplificador instrumental e à esquerda temos a representação do filme sensível e da solução tampão mensurada.

3.2.2.1. Fabricação do sensor IA-EGFET: projeto circuito elétrico

Inicialmente, projetamos um circuito elétrico correspondente ao amplificador instrumental. Utilizamos três dispositivos AmpOp e 7 resistores para projetar o circuito amplificador instrumental. Sua representação esquemática está na Figura 3.2.3. As entradas do primeiro estágio são colocadas em acesso ao usuário enquanto as saídas são conectadas à entrada do AmpOp do segundo estágio. Também projetamos o circuito de alimentação, responsável por fornecer energia ao sensor. O circuito foi projetado com duas entradas (entrada principal e de contraste, ver item *D-IA-EGFET*) e uma saída. O projeto foi desenvolvido em um computador pessoal. A Figura 3.2.4 exibe o projeto para impressão do circuito do sensor IA-EGFET.

Figura 3.2.4. – Circuito amplificador instrumental utilizado para o sensor IA-EGFET. *EP* é a entrada principal (entrada 01) e *EC* a entrada de contraste (entrada 02).

3.2.2.2. Fabricação do sensor IA-EGFET: construção circuito elétrico (PCB)

A construção do circuito elétrico em placa de circuito impresso (PCB, do inglês, *Printed Circuit Board*) é feita com o projeto do circuito desenvolvido em computador da Figura 3.2.4. Todo o processo foi realizado no laboratório SENSORMAT e contou com a colaboração do técnico em eletrônica, Élcio Navas. A Figura 3.2.5 exemplifica o esquema de fabricação da placa com o circuito para o sensor IA-EGFET.

a) A placa de PCB é composta por uma camada de plástico fenolite e outra de cobre. Esta última receberá o molde do projeto, passando pelo processo de corrosão para permanecer com as trilhas e conexões. A camada de plástico receberá os componentes.

b) Com o molde do circuito (Figura 3.2.3) impresso em uma impressora comum, marcamos a camada de cobre termicamente.

c) Em sequência, colocamos a placa em uma solução de peróxido de ferro por um período aproximado entre 30 e 40 minutos para corroer o cobre nas regiões desejadas: ilhas e trilhas equipotenciais.

d) Ao término do processo, temos a placa com o circuito do projeto impresso. Colocamos os componentes nos locais adequados, soldando-os.

Figura 3.2.5 – Esquema de fabricação da placa com circuito para sensor IA-EGFET.

Ao término do processo, obtemos o sensor IA-EGFET. Colocamos esse dentro de uma caixa plástica para proteção. A Figura 3.2.6 mostra o circuito do sensor IA-EGFET finalizado.

Figura 3.2.6 – Caixa plástica final com o circuito amplificador instrumental para o sensor IA-EGFET.

3.2.2.3. Ganho do IA-EGFET

Considerando o circuito da Figura 3.2.3 temos dois estágios de funcionamento. No primeiro estágio temos que os dois dispositivos AmpOp fazem a amplificação de um sinal diferencial sem retirar o sinal de modo comum. O segundo estágio, compostos pelo terceiro AmpOp, é responsável pela eliminação do sinal comum.

Considere V_1 o potencial da primeira e principal entrada (conectada ao filme sensível na Figura 3.2.3), V_2 o potencial da segunda entrada (aterrada na Figura 3.2.3), V_{S1} e V_{S2} o sinal de saída do primeiro estágio, para a primeira e segunda entrada respectivamente, e $V_{Saída}$ o sinal de saída do circuito amplificador instrumental.

Se $V_2 = 0$, temos que o AmpOp1 funcionará como um amplificador não inversor com ganho:

$$V_{S1} = V_1 \left(\frac{R1 + R2}{R2} \right) \quad (14)$$

Se $V_1 = 0$, temos que o AmpOp1 funcionará como um amplificador inversor com ganho:

$$V_{S1} = -V_2 \left(\frac{R1}{R2} \right) \quad (15)$$

A saída do AmpOp1 em relação ao terra será:

$$V_{s1} = V_1 \left(\frac{R1 + R2}{R2} \right) - V_2 \left(\frac{R1}{R2} \right) \quad (16)$$

O que pode ser escrito como:

$$V_{s1} = \frac{R1}{R2} (V_1 - V_2) + V_1 \quad (17)$$

De forma similar, a saída do dispositivo AmpOp2 será:

$$V_{s2} = \frac{R1}{R2} (V_2 - V_1) + V_2 \quad (18)$$

Essas duas tensões são as entradas do terceiro dispositivo AmpOp3, com o ganho desse amplificador operacional dado por:

$$V_{Saída} = \frac{R4}{R3} (V_{s2} - V_{s1}) \quad (19)$$

Se substituirmos as equações para V_{s2} e V_{s1} , teremos:

$$V_{Saída} = \frac{R4}{R3} \left[\left(\frac{R1}{R2} (V_2 - V_1) + V_2 \right) - \left(\frac{R1}{R2} (V_1 - V_2) + V_1 \right) \right] \quad (20)$$

Simplificando esta expressão podemos chegar ao valor do ganho do circuito amplificador instrumental. A expressão final é:

$$V_{Saída} = \frac{R4}{R3} \left(1 + \frac{2R1}{R2} \right) (V_1 - V_2) \quad (21)$$

Para obtermos o ganho unitário utilizado nesse projeto, devido a limitações de tensão de saída do AmpOp, temos que $R1 = R4 = 1 \text{ k}\Omega$ e $R2 = R3 = 2 \text{ k}\Omega$. Para o sensor IA-EGFET, V_2 recebe o valor de 0 V, uma vez que essa entrada é aterrada.

3.2.3. D-IA-EGFET

Para o sensor eletroquímico potenciométrico diferencial, nós utilizamos o sensor amplificador instrumental, IA-EGFET, atuando em outra configuração, como D-IA-EGFET (*diferencial-Instrumental Amplifier-EGFET*). Definimos a primeira entrada como entrada principal e a segunda entrada como entrada de contraste. A estas entradas conectamos os filmes, principal e de contraste,

definindo, portanto, um par de filmes para cada análise. A Figura 3.2.7 mostra o sensor diferencial D-IA-EGFET.

Figura 3.2.7 – Sensor IA-EGFET no modo diferencial (D-IA-EGFET). Na figura (a) temos sua representação total com as entradas conectadas aos filmes correspondentes. Em (b) temos uma representação esquemática do sensor D-IA-EGFET.

Utilizando a equação (12) temos que a saída do sensor será função da diferença entre as duas entradas. Utilizando par de filmes que forneçam respostas diferentes para o mesmo valor de pH, teremos uma resposta diferencial. Neste trabalho, avaliamos como essa resposta diferencial se comporta em função da temperatura da solução, do tempo e da concentração dos sais da solução tampão. Estes procedimentos serão descritos adiante. Para realizar cada medida, os dois filmes sensíveis e o eletrodo de referência (Ag/AgCl, aterrado) são deixados imersos em solução por 60 segundos, enquanto gravamos o valor de potencial mensurado. Entre medidas, os filmes são lavados com água deionizada.

3.2.3.1. Medidas sensor diferencial D-IA-EGFET

O sensor diferencial D-IA-EGFET foi avaliado quanto ao seu comportamento em função da temperatura da solução, da concentração dos sais da solução tampão e do tempo de medida (*drift*). Para os experimentos relacionados à variação de temperatura um recipiente contendo solução tampão

de pH 6, concentração de 100 mM, contendo um termômetro foi inserido em um recipiente e posto em banho Maria sobre uma chapa térmica aquecedora, como mostra a Figura 3.2.8(a). O sistema foi aquecido até uma temperatura de aproximadamente 60° C. A voltagem de saída do sensor foi mensurada enquanto o sistema resfriava. A Figura 3.2.8(b) mostra o sensor IA-EGFET em sua representação esquemática, para as medidas individuais de cada filme que forma os pares diferenciais. O processo é repetido para os dois filmes e por fim para o par diferencial. Os resultados são comparados.

Figura 3.2.8 – Em (a), preparação da solução tampão para medida com variação de temperatura. Em (b) configuração do sensor IA-EGFET para medida com cada filme do par diferencial.

Para os experimentos relacionados à variação de concentração da solução tampão o sistema se manteve a 30° C. Várias soluções tampão de pH 6 foram feitas baseando-se nas soluções de

McIlvaine, utilizando 25,26 mL de fosfato dissódico para 17,74 mL de ácido cítrico para um total de 40 mL de solução tampão em pH 6. Cada precursor da solução final foi preparado em concentração 1, 5, 10, 40, 100 e 400 mM. Esses precursores foram utilizados para preparar seis soluções tampão de pH 6 com concentrações diferentes. Para cada solução tampão, foi realizada uma medida de 60 segundos com o par diferencial.

A análise da resposta em função do tempo de medida é feita a partir dos dados obtidos para cada solução tampão de pH para a obtenção das curvas de resposta de voltagem em função do pH. Cada medida é realizada por 60 segundos e o comportamento do sistema nesse período é analisado.

3.2.4. Parâmetros

Os experimentos relatados até aqui consistem da obtenção da resposta temporal de 60 segundos para cada solução tampão de pH dos filmes sensíveis em cada uma das configurações S-EGFET e IA-EGFET e da mesma resposta para o par de filmes diferencial no sensor D-IA-EGFET. A partir destas informações podemos obter os parâmetros desejados para avaliar os sensores. Para utilizar as amostras, contatos elétricos foram feitos utilizando placas planas de cobre (1 x 0,5 cm²) que pressionavam as amostras, segurando-as. Em seguida estas eram mergulhadas nas soluções, como descrito.

3.2.4.1. Sensibilidade

As curvas de voltagem em função do pH são construídas utilizando-se o valor de potencial medido pelo sensor ao final dos 60 segundos para cada solução tampão. A partir destas curvas, obtemos o valor da sensibilidade como sendo a primeira derivada da reta resultante. Esse valor é obtido com um ajuste linear feito sobre os dados experimentais.

$$S = \frac{df(x)}{dx} = \frac{dV(pH)}{dpH} \quad (22)$$

A unidade para sensibilidade é de mili volts por pH, *mV/pH*. Esse é o principal parâmetro obtido para os sensores e representa a amplitude de resposta dos filmes para cada sistema.

3.2.4.2. Linearidade

A linearidade do sensor é obtida a partir das curvas de voltagem por pH. Através do ajuste linear podemos obter a linearidade como o valor do coeficiente de determinação, *R*², multiplicado por 100.

$$L = R^2 \cdot 100 \quad (23)$$

O valor de R^2 varia entre 0 e 1 indicando, em porcentagem, o quanto o modelo matemático proposto se ajusta aos dados experimentais.

3.2.4.3. Histerese

O valor de histerese é obtido através da análise de um experimento específico. Medimos a resposta elétrica do sensor ao passar pelo ciclo específico de soluções tampão de pH na ordem 5-2-5-8-5. Para cada solução de pH a medida é realizada por 20 segundos. O ciclo total é repetido três vezes. Seu valor indica se os filmes permanecem estáveis para a variação rápida do analito alvo. O índice histerese, h , é mensurado como um valor percentual (%). Sendo $V_5(1)$ a voltagem para o pH 5 ao final da primeira medida realizada e $V_5(n)$ a voltagem para o pH 5 ao final da medida de um ciclo número n , temos histerese como:

$$h = \frac{|V_5(1) - V_5(n)|}{V_5(1)} \cdot 100 \quad (24)$$

3.2.5. Filmes para sensores potenciométricos

Filmes de PANI eletrodepositada foram produzidos para os sensores. Além de serem utilizados nos sensores potenciométricos, esses também foram caracterizados por técnicas descritas à frente. Dividiremos a produção dos filmes em dois conjuntos principais, um utilizado na primeira parte do trabalho, em que ocorre o uso de filmes PANI em sensores S-EGFET e IA-EGFET e a comparação entre ambos. Outro conjunto é utilizado para o sensor diferencial D-IA-EGFET, em que há filmes de PANI e de outros materiais, mais especificadamente, metais-óxidos.

O primeiro conjunto principal pode ser dividido em dois subconjuntos. Foram fabricados filmes com variação do potencial máximo (P) e com variação do tempo de deposição (T), ambos descritos na seção 3.1. Para o primeiro subconjunto o potencial máximo (P) foi de 0,8, 1,2, 1,4, 1,6 e 2,0 V com tempo de deposição de 15 minutos. O segundo subconjunto variou o tempo de deposição (T) em 15, 30, 50, 60 e 90 minutos com potencial máximo de 0,8 V. A Tabela 3.2.1 resume com a identificação das amostras os filmes produzidos.

O segundo conjunto principal, para o sensor diferencial, é composto por três diferentes filmes. O primeiro deles é o filme de PANI eletrodepositada sobre FTO. O valor de P foi 0,8 V e de T foi 45 minutos. Filmes de FTO foram utilizados como substrato. O segundo são filmes de FTO. Estes foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich. Possuíam área superficial de 1,0 x 2,5 cm² e

resistência de folha de $10 \Omega/\text{cm}^2$. O terceiro filme utilizado foi de óxido de titânio (TiO_2). Este foi produzido pela aluna de doutorado Jéssica C. Fernandez. A técnica de deposição foi *spin coating* utilizando tetraisopropóxido de titânio obtido da Sigma-Aldrich, como precursor e filme de ITO (do inglês, óxido de índio dopado com estanho).

Tabela 3.2.1 – Identificação das amostras de acordo com os parâmetros de deposição.

Identificação da Amostra	Potencial Máximo/V	Tempo Deposição/Min
	P	T
P8T15	0,8	15
P12T15	1,2	15
P14T15	1,4	15
P16T15	1,6	15
P20T15	2,0	15
P8T15	0,8	15
P8T30	0,8	30
P8T50	0,8	50
P8T60	0,8	60
P8T90	0,8	90

A Figura 3.2.9 mostra uma representação esquemática da produção de TiO_2/ITO em (a) e de PANI/FTO em (b).

Figura 3.2.9 – Representação da produção do filme de TiO_2/ITO em (a) e de PANI/FTO em (b).

3.3. Sensor ótico

3.3.1. Transdutor opto-químico

Os transdutores opto-químicos são filmes de PANI eletrodepositados. Para o sensor ótico temos um potencial máximo de 0,8 V e os filmes finos de PANI são eletrodepositados sobre substrato de FTO para diferentes tempos de deposição: 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. A Tabela 3.3.1 traz a identificação das amostras de acordo com o parâmetro de deposição.

Tabela 3.3.1 – Identificação das amostras de filme transdutor do sensor ótico

Identificação Amostra	Tempo Deposição/Min
	T
O-15	15
O-30	30
O-60	60
O-90	90
O-120	120

3.3.2. Configuração do sensor

O espectro de reflexão visível das amostras foi obtido de forma não destrutiva utilizando um espectrofotômetro portátil modelo *Color-Guide*, BYK-Gardner (Columbia, E.U.A.). O espectro de reflectância foi obtido após as amostras ficarem mergulhadas nas soluções tampão de pH por 60 segundos, como mostra a Figura 3.3.1(a). Os filmes foram então lavados com água deionizada entre cada medida. Correlacionamos cada espectro de reflexão ao valor de pH correspondente.

A resposta aprimorada por aplicação de polarização elétrica foi obtida aplicando um potencial elétrico constante de polarização, U_p , entre um eletrodo de Ag/AgCl e os filmes opto-químicos de PANI para sensor ótico, como mostra a Figura 3.3.1(b).

As medidas seguiram dois processos distintos. Inicialmente, o espectro de reflexão foi obtido após o filme permanecer imerso em uma solução de pH fixo, igual a 6, variando-se o potencial elétrico de polarização aplicado ao filme. Em seguida, o espectro de reflexão dos filmes foi obtido com um potencial elétrico de polarização constante aplicado aos filmes, fazendo a varredura nas soluções tampão de pH, do maior para o menor valor, a fim de evitar saturação do filme por protonação do polímero.

Figura 3.3.1 – Diagrama do processo experimental para sensor óptico. Em (a) temos a descrição do processo completo. Em (b) temos o esquema para a aplicação do potencial elétrico de polarização dos filmes.

3.3.3. Análise espectral e parâmetros

A análise dos espectros é feita através de tratamento dos dados em um software apropriado. As curvas de reflectância para as amostras correlaciona uma resposta ótica ao valor de pH. Podemos correlacionar o valor de reflectância para uma energia específica (comprimento de onda). Porém, para uma análise mais ampla, utilizamos a reflectância integrada na região do verde, entre 495 e 570 nm [80]. Com os dados experimentais, obtemos curvas de reflectância integrada por pH para os diferentes filmes opto-químicos de PANI para sensores óticos.

Outra análise feita com os sensores utiliza a escala de cor da comissão internacional de iluminação, (CIE, do francês, *Commission Internationael de l'Eclairage*). Luminância (L^*), posição entre vermelho e verde (a^*) e posição entre amarelo e azul (b^*) são os parâmetros obtidos desta análise [81].

Através das curvas de reflectância integrada por pH, ou dos parâmetros da escala de cor da CIE, obtemos os valores de sensibilidade para o sensor. A sensibilidade é o valor da primeira derivada da reta resultante. Esse valor é obtido com um ajuste linear feito sobre os dados

experimentais. A unidade da sensibilidade é um por pH, $1/pH$. A linearidade é obtida como descrito no item 3.2.4.2.

3.4. Análise morfológica e ótica

3.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras nos possibilitaram primeiramente avaliar a morfologia superficial dos filmes, e em seguida, avaliar as amostras lateralmente, que permite obter informações sobre a espessura dos filmes. Para obter as imagens microscópicas, foi utilizado um microscópio ZEISS, modelo EVO 50, operando a 20 kV, como mostra a Figura 3.4.1(a). Uma fina camada de ouro, de aproximadamente 20 Å, foi aplicada às amostras utilizando um revestidor por pulverização catódica, modelo Balzers SCD 050, mostrado na Figura 3.4.1(b).

Figura 3.4.1 – Fotos dos aparelhos usados para experimentos de MEV.

3.4.2. Espectroscopia visível de reflexão

Os espectros de reflexão na região do visível foram obtidos não destrutivamente na faixa compreendida entre 400 e 700 nm utilizando um espectrofotômetro portátil modelo *Color-Guide*,

BYK-Gardner (Em Columbia, E.U.A.). Um passo de 20 nm foi utilizado com uma abertura circular de diâmetro 20 mm e uma geometria ótica de 65/10°. Nas medidas de reflectância difusa em modo direcional/direcional, como as realizadas aqui, as amostras são iluminadas por uma fonte de luz colimada comum [65]. O dispositivo também fornece a escala de cor da comissão internacional de iluminação, (CIE, do francês, *Commission Internationale de l'Eclairage*). Luminância, ou brilho, (L^*), posição entre vermelho e verde (a^*) e posição entre amarelo e azul (b^*) são os parâmetros obtidos. Para materiais sólidos, espectroscopia de reflexão é uma alternativa interessante para medidas espectroscópicas. A Figura 3.4.2 mostra o processo de medidas utilizando o espectrofotômetro portátil.

Figura 3.4.2 – Processo de medida espectroscópica de reflexão.

4. Resultados de PANI-EGFET

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos com os sensores químicos EGFET utilizando filmes eletrodepositados de PANI e as discussões pertinentes. Faremos uma análise do uso de PANI em sensores EGFET, através da comparação do uso dos dois sensores potenciométricos S-EGFET e IA-EGFET com filmes sensíveis do polímero.

4.1. Comparação IA-EGFET e S-EGFET

Para comparar o comportamento dos filmes de PANI nos sensores potenciométricos, seguimos o seguinte protocolo: Primeiro, os filmes foram mensurados no sensor IA-EGFET; segundo, no sensor S-EGFET; e terceiro e último, no sensor IA-EGFET novamente. Esta sequência foi utilizada para verificar se o sistema experimental altera os filmes.

Figura 4.1.1 – Gráfico de resposta em tensão em função do pH para quatro amostras produzidas variando-se o potencial máximo, para a primeira medida no sistema IA-EGFET. *S* é a sensibilidade do filme (mV/pH) e *L* sua linearidade (%). O maior desvio para *S* foi de 1,5 %.

Para o conjunto de filmes feitos variando-se o potencial máximo, o gráfico da Figura 4.1.1 mostra as curvas de resposta com os valores de sensibilidade e linearidade inseridos no gráfico, para as primeiras medidas realizadas. Esses sensores formados por filmes de PANI conectados à entrada do dispositivo IA-EGFET apresentam alta sensibilidade, entre 69 e 76 mV/pH. O valor médio obtido foi de 72 ± 3 mV/pH. Os sensores também apresentaram alta linearidade, com um valor médio de $99,9 \pm 0,1$.

Figura 4.1.2 – Gráfico de resposta para o primeiro conjunto de filmes PANI no sensor S-EGFET. O gráfico inserido mostra a curva de resposta para a amostra P8T15. *S* é a sensibilidade do filme (mV/pH) e *L* sua linearidade (%).

O gráfico da Figura 4.1.2 mostra as curvas de resposta para as medidas realizadas no sensor S-EGFET para o mesmo conjunto de amostras. Os valores de sensibilidade obtidos são maiores do que para as medidas realizadas no sensor IA-EGFET, com um valor médio de 81 ± 6 mV/pH. Podemos perceber que as sensibilidades dos filmes com mais PANI depositada permanecem similares, enquanto que o aumento mais sensível ocorre para as duas primeiras amostras. Além disso, ocorre uma pequena queda no valor de linearidade das amostras (valor médio de $99,2 \pm 1,2$). O gráfico inserido mostra a curva de resposta para a amostra P8T15, que possui característica parabólica, o que indica um alargamento entre os valores de voltagem para os valores de pH mais ácidos.

O gráfico da Figura 4.1.3 mostra as curvas de resposta com os valores de sensibilidade e linearidade inseridos no gráfico, para as segundas medidas realizadas no sensor IA-EGFET. Como podemos observar, os valores de sensibilidade diminuíram. O que indica que os efeitos de memória

provenientes do sistema S-EGFET permanecem nas amostras. Entretanto, podemos perceber que as sensibilidades dos filmes feitos com os maiores valores para o parâmetro de deposição variam pouco, aproximadamente 1,5 %, enquanto que a queda sensível ocorre para as duas primeiras amostras. Isso, somado ao comportamento analisado para as medidas no S-EGFET, indica uma relação entre os efeitos de memória e a quantidade de polímero depositada. Segundo, ao observar os valores de linearidade, percebemos que esses aumentam, atingindo um valor médio de $99,8 \pm 0,2$. Isso indica que o sensor IA-EGFET não afeta as amostras, uma vez que essas funcionam como material sensível com a mesma eficiência tanto na primeira quanto na segunda medida no próprio sistema.

Figura 4.1.3 – Gráfico de resposta para a segunda medida no sistema IA-EGFET. *S* é a sensibilidade do filme (mV/pH) e *L* sua linearidade (%). Podemos perceber que os valores de sensibilidade variaram mais para os filmes P8T15 e P12T15, os que possuíam menor quantidade de PANI depositada.

As sensibilidades correspondentes aos experimentos descritos anteriormente são sumarizadas no gráfico da Figura 4.1.4. Podemos perceber mais claramente as maiores variações para os filmes com menor quantidade de material depositado, isto é, esses filmes, principalmente as amostras P8T15 e P12T15, apresentam um valor menor de sensibilidade para as segundas medidas no sistema IA-EGFET, variação de até 25 %, e apresentam um valor maior de sensibilidade para medidas no sistema S-EGFET, variação de até 17 %, do que quando comparados às outras amostras, que são os filmes que possuem uma maior quantidade de polímero depositado, P16T15 e P20T15, variações mínimas para amostra P20T15 de 3 % e de 7 % respectivamente.

Figura 4.1.4 – Comparação entre as sensibilidades dos filmes obtidas nos três experimentos.

Para o conjunto de amostras produzidas variando-se o tempo de deposição, o gráfico da Figura 4.1.5 mostra as curvas de resposta para as primeiras medidas realizadas no sistema IA-EGFET. Esses sensores também apresentam alta sensibilidade, entre 78 e 82 mV/pH. O valor médio obtido foi de 80 ± 2 mV/pH. Os sensores também apresentaram alta linearidade, com um valor médio de $99,91 \pm 0,05$.

Figura 4.1.5 – Gráfico de resposta para filmes variando tempo de deposição. Primeira medida no sensor IA-EGFET. S é a sensibilidade do filme (mV/pH) e L sua linearidade (%). O maior desvio para S foi de 1,3 %.

O gráfico da Figura 4.1.6 mostra as curvas de resposta para as medidas realizadas no sensor S-EGFET para o mesmo conjunto de amostras. Observamos os mesmos efeitos já descritos, com maior sensibilidade para os filmes, valor médio de 94 ± 4 mV/pH e pequena queda no valor de linearidade das amostras (valor médio de $97,9 \pm 2,0$). O gráfico inserido mostra a curva de resposta para a amostra P8T15, e seu comportamento também é parabólico.

Figura 4.1.6 – Gráfico de resposta para o segundo conjunto de filmes PANI no sensor S-EGFET. Gráfico inserido da amostra P8T15. *S* é a sensibilidade do filme (mV/pH) e *L* sua linearidade (%).

Figura 4.1.7 – Gráfico de resposta para a segunda medida no sistema IA-EGFET. *S* é a sensibilidade do filme (mV/pH) e *L* sua linearidade (%).

O gráfico da Figura 4.1.7 mostra as curvas de resposta para as segundas medidas realizadas no sensor IA-EGFET para o segundo conjunto de filmes. Observamos os mesmos efeitos já descritos, como diminuição da sensibilidade dos filmes, principalmente para amostras com menor quantidade de polímero depositada e aumento na linearidade (valor médio de $99,5 \pm 0,5$), o que reforça uma relação entre os efeitos de memória e a quantidade de polímero depositada e que as medidas no sensor IA-EGFET não afetam as amostras.

As sensibilidades são sumarizadas no gráfico da Figura 4.1.8. Para esse conjunto de filmes também percebemos o comportamento de variação da sensibilidade para filmes com menos PANI.

Figura 4.1.8 – Comparação entre as sensibilidades dos filmes obtidas nos três experimentos para o conjunto produzido variando o tempo de deposição.

A variação da sensibilidade dos filmes de PANI está correlacionada ao seu grau de protonação interna. Esse grau de protonação depende da quantidade de carga do polímero depositada, pH do meio em que se encontra, e da presença de um campo elétrico externo atuando sobre o material [6], [7], [18]. Lindfors e Ivaska, [4], mostraram que a sensibilidade de PANI também depende dos substituintes e do tamanho do ânion ácido usado na polimerização desse, sendo que PANI(Cl), eletropolimerizada em ácido clorídrico (HCl), como neste trabalho, apresenta resposta acima do valor de Nernst, rápida e com baixa histerese. Como os gráficos das Figuras 4.1.4 e 4.1.8 mostraram, o efeito de protonação interna é menor para quantidades maiores de polímero depositado, isto é, para valores menores dos parâmetros de deposição, o que indica que a quantidade de PANI depositada determina diretamente as características de protonação interna e o comportamento de sensores EGFET.

A variação da resposta de um filme é uma consequência direta das características de cada sistema EGFET. A resposta de um filme muda após a aplicação de um potencial degrau no eletrodo de referência da configuração S-EGFET. A resposta temporal da voltagem na porta em sensores FET tem um comportamento transiente caracterizado por um aumento exponencial até atingir o valor do potencial degrau aplicado, como foi descrito por Janata [82]. A Figura 4.1.9 traz um circuito equivalente simplificado modificado de [82], para um sensor FET.

Figura 4.1.9 – Circuito equivalente simplificado para um sensor EGFET.

V_{REF} é o potencial do eletrodo de referência, da junção eletrodo/eletrolito e da solução, C e R são capacitância e resistência para a membrana, filme sensível, C_{GS} e R_{GS} são capacitância e resistência de entrada, caracterizada pela conexão *gate-source*, e o voltímetro pode ser um eletrômetro ou a porção sólida do sensor (o transistor MOSFET). Os valores de resistência e capacitância da membrana incluem um termo referente ao cabo de conexão. Quanto maior esse cabo, maior será a característica capacitiva do sistema, o que é elevado para o EGFET. Desse circuito obtemos uma equação para relacionar o potencial degrau aplicado no eletrodo de referência e a voltagem na porta do transistor:

$$V_{GS}(t) = V_0 \left(1 - \frac{C_{GS}}{C + C_{GS}} \right) \exp \left[-t / R(C + C_{GS}) \right] \quad (25)$$

V_{GS} é a voltagem na porta do transistor e V_0 é o potencial degrau aplicado. O processo é rápido. Para membranas poliméricas, a constante temporal é da ordem de milissegundos. Entretanto, essa diferença espacial de potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo principal, caracterizado pelo valor da voltagem na porta, gera um campo elétrico que atua nas propriedades dos filmes de PANI.

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \cdot V \quad (26)$$

Perceba que para o sensor IA-EGFET, o eletrodo de referência é aterrado, fazendo com que V_0 seja igual à zero.

Protonação de PANI pode ocorrer através de ácido protônico ou dopagem eletroquímica. Esse processo de protonação pode ser estabelecido como uma transição isolante-metal que gera uma segregação de fase entre regiões metálicas (base esmeraldina protonada) e não metálicas (base esmeraldina não protonada) do polímero [67]–[69]. A presença de um campo elétrico no início das medidas no sensor S-EGFET induz agregação polimérica entre as regiões metálicas juntamente da difusão de íons para dentro da estrutura do polímero, o que causa alterações no grau de protonação interna [7], [70]. O esquema da Figura 4.1.10 mostra este efeito.

Figura 4.1.10 – Esquema de protonação interna e agregação das regiões metálicas da PANI sobre ação de um campo elétrico.

O grau de protonação de uma amostra polimérica depende do campo elétrico aplicado, que é capaz de difundir os íons para o interior da estrutura, e depende da solução tampão de pH que possui os íons H^+ para protonação. Os efeitos da protonação dependem também das características do filme,

filmes com maior quantidade de PANI depositada terão um volume total maior e maior quantidade de nitrogênio imino (grupo em que ocorre a protonação da PANI).

Os valores de sensibilidade para as medidas realizadas no sensor S-EGFET são maiores provavelmente porque a protonação estrutural da PANI ocorre durante o próprio processo de medida. Normalmente as medidas se iniciam no pH 2. Após uma medida no sensor S-EGFET do pH ácido apropriado, o aumento da protonação interna do filme PANI diminui sua resposta elétrica para o próximo valor de pH. Isso gera maior separação entre as curvas de dados, artificialmente aumentando a sensibilidade. Este efeito pode ser visualizado nos gráficos inseridos dentre das Figuras 4.1.2 e 4.1.6. As curvas com característica parabólica pois a separação entre as curvas de pH ácido é maior do que entre as curvas de pH ácido/neutro e neutro.

Quando a segunda medida é realizada no sensor IA-EGFET, as cargas positivas que estão agora presentes na estrutura do filme devido à protonação interna, atenuam sua resposta a pH principalmente devido ao aumento dos grupos de nitrogênio amino em detrimento dos imino e da repulsão elétrica entre cargas positivas na estrutura do polímero e presentes na solução [5]. Como o processo de lavagem das amostras atinge apenas a superfície dos filmes para os dois sistemas [78], cargas internas que permanecem depois de usar o sensor S-EGFET não serão removidas, alterando a sensibilidade dos filmes. Em contrapartida, a protonação superficial que ocorre quando colocamos em contato os filmes de PANI e as soluções tampão de pH no sensor IA-EGFET, pode ser eliminada pelo processo de lavagem.

Para corroborar a informação de que a voltagem de saída do sensor permanece constante no sistema IA-EGFET, já que a protonação do filme pode ser reestabelecida pelo processo de lavagem, obtivemos curvas de histerese para os filmes, que comprovam o comportamento estável dos mesmos. A Figura 4.1.10 mostra as curvas de histerese para o conjunto de filmes feitos com diferentes valores de potencial máximo de deposição. A Figura 4.1.10(a) mostra a amostra P8T15, enquanto as Figuras 4.1.10(b), 4.1.10(c) e 4.1.10(d) são para as amostras P12T15, P16T15 e P20T15 respectivamente. Para as duas primeiras amostras, temos um comportamento constante ciclo-a-ciclo e para cada medida de pH de 20 segundos. Para as duas amostras finais, temos um comportamento constante ciclo-a-ciclo, porém as primeiras medidas para valores de pH 2 passam por um processo transiente até o comportamento constante. No geral, todas as amostras são estáveis com baixa histerese, como mostrado nas próximas tabelas.

Figura 4.1.11 – Curva de histerese para as quatro amostras produzidas com diferentes valores de potencial máximo, medidas no sistema IA-EGFET. Em (a) temos a amostra P8T15, em (b) amostra P12T15, em (c) amostra P16T15 e em (d) amostra P20T15.

Foram calculados os valores do parâmetro de histerese para um ciclo, $h(1)$, e para três ciclos, $h(3)$, de medidas. Os valores de histerese para esse primeiro conjunto de amostras está na Tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1 – Valores de histerese para o primeiro conjunto de amostras.

Amostra	Histerese/%	
	$h(1)$	$h(3)$
P8T15	5,20	7,90
P12T15	0,96	0,16
P16T15	4,80	3,90
P20T15	4,10	7,60

A Figura 4.1.11 mostra as curvas de histerese para o conjunto de filmes feitos com diferentes valores de tempo de deposição.

Figura 4.1.12 – Histerese filmes com diferentes tempos de deposição, medidos no IA-EGFET. Em (a) temos a amostra P8T15, em (b) amostra P8T30, em (c) amostra P8T60 e em (d) amostra P8T90.

Também foram calculados os valores do parâmetro de histerese para um ciclo, $h(1)$, e para três ciclos, $h(3)$, de medidas. Os valores de histerese para esse segundo conjunto de amostras está na Tabela 4.1.2.

Tabela 4.1.2 – Valores de histerese para o segundo conjunto de amostras.

Amostra	Histerese/%	
	$h(1)$	$h(3)$
P8T15	0,39	1,80
P8T30	2,50	1,00
P8T60	2,20	1,00
P8T90	4,90	5,70

A partir dos dados tabelados e dos gráficos, percebemos que as amostras possuem estabilidade, com baixos valores de histerese. O maior valor obtido para um ciclo de medidas foi de 5,20 % para a amostra P8T15. Para três ciclos de medidas o valor de histerese foi de 7,90 % para a mesma amostra.

Micrográficos eletrônicos de varredura nos permitiram avaliar a morfologia superficial, a espessura lateral e o tamanho dos componentes das amostras. A Figura 4.1.13 traz imagens de MEV para a morfologia superficial das amostras.

Figura 4.1.13 – MEV superficial das amostras. Não protonada e protonada na coluna da esquerda e da direita, respectivamente. Em (a) e (b) amostra P8T90, (c) e (d) P8T15 e (e) e (f) P20T15.

A coluna da esquerda mostra as amostras originais, isto é, com a PANI no seu estado não-protonado. A coluna da direita mostra as amostras após uma medida no sistema do sensor S-EGFET, isto é, amostras com o polímero na sua forma protonada. As Figuras 4.1.13(a) e (b) correspondem à amostra P8T90, Figuras 4.1.13(c) e (d) correspondem à amostra P8T15 e as Figuras 4.1.13(e) e (f) correspondem à amostra P20T15. As duas primeiras linhas de figuras são utilizadas para comparar filmes preparados variando-se o tempo de deposição, enquanto as duas últimas linhas são utilizadas para comparar filmes preparados variando-se o potencial máximo de deposição. A morfologia do polímero muda dependendo do valor do parâmetro de deposição. Figura 4.1.13(c) mostra que a morfologia da amostra P8T15 é muito similar a do próprio substrato de FTO. A quantidade de material depositada cobre a superfície do substrato seguindo a morfologia do FTO. Quando um valor maior de tempo de deposição é utilizado, o polímero depositado é capaz de desenvolver sua própria estrutura em cadeia como observado na Figura 4.1.13(a) para amostra P8T90. A comparação das Figuras 4.1.13(c) e (e) mostra que o aumento no valor de potencial máximo também possibilita o desenvolvimento de uma estrutura em cadeia própria.

A morfologia das amostras muda após uma medida no sistema do sensor S-EGFET. A comparação das Figuras 4.1.13(c) e (d) mostra que ocorre agregação do polímero após sua protonação eletroquímica. As regiões suaves das imagens à esquerda na Figura 4.1.13(d) confirma o modelo para protonação interna sob a ação de campo elétrico descrito anteriormente. O mesmo processo de agregação polimérica ocorre para a amostra produzida com um tempo de deposição maior. Para amostra P8T90, até as cadeias poliméricas ramificadas (veja Figura 4.1.13(a)) sofrem uma homogeneização local, como mostra a Figura 4.1.13(b). A morfologia final das amostras P8T15 e P8T90 se parecem após seu uso no sensor S-EGFET. Além da protonação, ocorre uma suave agregação de fase localizada. Assim, a maior variação de sensibilidade que ocorre para a amostra P8T15 (primeiros dados das Figuras 4.1.4 e 4.1.8) é devido à menor quantidade de PANI depositada nesse caso.

Apesar do mesmo processo de protonação ocorrer para amostra P20T15, sua morfologia não parece mudar após medida no sensor S-EGFET, como mostra as Figuras 4.1.13(e) e (f). O uso de um potencial máximo de deposição maior leva a uma composição final com ramificações tridimensionais compostas de caudas poliméricas como visto na Figura 4.1.13(e). A estrutura parece permanecer invariável após a aplicação do campo elétrico proveniente do sensor S-EGFET nas condições experimentais já descritas, como mostra a Figura 4.1.13(f). Note que a variação da sensibilidade para a amostra P20T15 da Figura 4.1.4 é pequena. Essa amostra aparenta ser mais robusta que as anteriores devido a grande quantidade de material depositada.

Uma consideração importante a ser feita sobre as amostras de PANI é a dimensão das estruturas em cadeia produzidas nos filmes com elevados valores de tempo de deposição e potencial máximo. A Figura 4.1.14 mostra que essas ramificações possuem dimensões nanométricas. Polimerização eletroquímica de anilina já foi amplamente relatada por produzir nanoestruturas de PANI [2]. Song e Choi em 2013 trazem exemplos de nanoestruturas de PANI produzidos por técnicas eletroquímicas [10]. A Figura 4.1.14(a) traz a amostra P8T90 enquanto a Figura 4.1.14(b) a amostra P20T15. Para a primeira amostra, duas estruturas singulares são dimensionadas, com valores de 103,3 e 85,5 nm. Para a segunda amostra, outros dois valores são obtidos, de 100,2 e 107,6 nm. Essas estruturas singulares aparentemente formam estruturas em cadeia ramificadas de micrometros de extensão.

Figura 4.1.14 – MEV de (a) P8T90 e (b) P20T15 com estruturas de dimensões nanométricas.

Análise lateral de MEV das amostras mostra que todos os filmes possuem espessura abaixo de 200 nm. Esse resultado está de acordo com [21]. A Figura 4.1.15 mostra a espessura dos três filmes analisados. A Figura 4.1.15(a) traz a amostra P8T90, a Figura 4.1.15(b) a amostra P8T15 e a

Figura 4.1.15(c) a amostra P20T15. O filme da Figura 4.1.15(a) feito com um valor maior de tempo de deposição possui uma espessura de 117,3 nm, um valor menor do que o filme da Figura 4.1.15(c) que é feito com um valor maior de potencial máximo, cuja espessura é 183,6 nm. A Figura 4.1.15(b) mostra um MEV lateral para a amostra P8T15, cuja discussão anterior já descrevia o fato da morfologia da PANI acompanhar a do substrato. Não é possível observar uma separação clara, como nas outras amostras, entre substrato de FTO e filme de PANI, porém, há regiões cuja espessura do substrato aparenta ser maior (709,0 nm) do que para as outras amostras, o que indica que a deposição de PANI cobre a superfície do substrato seguindo a morfologia do FTO, com uma integração entre os materiais.

Figura 4.1.15 – MEV lateral dos filmes. Em (a) a amostra P8T90, (b) P8T15 e (c) P20T15. As espessuras dos filmes e do substrato são mostradas nas imagens.

Como já foi discutido nas páginas anteriores, filmes finos condutivos de PANI (PANI-ES) em sua forma protonada são menos sensíveis a pH do que a forma não condutiva dos filmes (PANI-EB). Esta informação pode ser um contraponto a resultados prévios da literatura. Afirma-se que

quanto mais condutivo for o material usado em sensores de pH do tipo EGFET, melhor será sua resposta elétrica [41]. As diferenças no comportamento se originam na diferença dos mecanismos de sensibilidade a íons dos diferentes materiais que podem ser utilizados como filmes sensíveis em sensores EGFET, como metais-óxidos, metais nobres, polímeros condutores e outros. Filmes finos de PANI usados em sensores S-EGFET ou IA-EGFET possuem um comportamento oposto quando comparados a filmes finos de SnO_2 , ZnO , TiO_2 e outros. Enquanto metais-óxidos seguem a teoria de Nernst, o mecanismo de detecção de potencial para filmes de PANI se baseia em troca iônica e reação redox interna.

O estudo do estado de oxidação da PANI e, correlação entre as propriedades elétricas e óticas dos filmes, pode ser feito com experimentos de espectroscopia visível de reflexão. Isto porque PANI sendo um material eletrocromico muda de cor de acordo com sua composição eletrônica. Os espectros foram obtidos a partir dos filmes PANI antes e após uma medida no sensor S-EGFET. A Figura 4.1.16 traz os espectros obtidos para os três filmes feitos variando-se o potencial máximo de deposição. As Figuras 4.1.16(a), (b) e (c) representam as amostras P8T15, P14T15 e P20T15 respectivamente.

Figura 4.1.16 – Espectros visível para amostras (a) P8T15, (b) P14T15 e (c) P20T15, antes e após a protonação no sistema S-EGFET.

A Figura 4.1.17 traz os espectros obtidos para os três filmes feitos variando-se o tempo de deposição. As Figuras 4.1.17(a), (b) e (c) representam as amostras P8T15, P8T50 e P8T90 respectivamente.

Figura 4.1.17 – Espectros visível para amostras (a) P8T15, (b) P8T50 e (c) P8T90, antes e após a protonação no sistema S-EGFET.

Em cada figura, as linhas pretas correspondem às amostras de PANI não protonadas, caracterizadas por PANI-EB, de base esmeraldina. As linhas cinza correspondem às amostras protonadas, caracterizadas por PANI-ES, de sal de esmeraldina. Cada espectro de filme é aproximadamente caracterizado por uma banda na região violeta/azul, de 400 até 495 nm, uma banda que termina no começo do platô na região do verde, entre 495 e 570 nm, um platô na região do amarelo/laranja entre 570 e 620 nm, e uma banda na região do vermelho, de 625 a 700 nm. As variações espectrais indicam uma mudança do estado não-protonado PANI-EB para o estado protonado PANI-ES [83]. Basicamente, o que percebemos para todos os espectros são variações na região do azul e do vermelho de tal forma que os filmes não-protonados apresentam maior reflectância nestas bandas. Para a região do verde e do amarelo temos que os filmes protonados apresentam maior reflectância nestas bandas.

Para melhor comparação, um gráfico das diferenças entre os espectros de PANI-ES (protonada) e PANI-EB (não-protonada) é apresentado na Figura 4.1.18. Na Figura 4.1.18(a) temos as diferenças para os filmes produzidos com diferentes valores de potencial máximo de deposição. Na Figura 4.1.18(b) temos as diferenças para os filmes em que variamos o tempo de deposição. Perceba as diferenças no eixo das ordenadas nos gráficos. Esses resultados ilustram as diferenças espectrais nas regiões descritas, caracterizando uma mudança de um filme azul de PANI, PANI base esmeraldina não-protonada, para um filme verde de PANI, PANI sal de esmeraldina protonada, após medidas do filme no sensor S-EGFET e por passarem pelos processos de lavagem.

Figura 4.1.18 – Diferença de reflectância entre os espectros de PANI-ES e PANI-EB para as amostras produzidas com diferentes valores de (a) potencial máximo e (b) tempo de deposição.

A lei de Beer afirma que há uma relação linear entre a concentração dos constituintes de uma determinada amostra e a correspondente energia que é absorvida e/ou refletida [65]. Quanto mais grosso for um filme, maior é sua absorbância e consequentemente, menor sua reflectância, devido ao aumento da quantidade de polímero que é ativo opticamente [64]. Portanto, como a quantidade de PANI depositada nos filmes aumenta de acordo com o aumento dos parâmetros de deposição, a magnitude da resposta espectral muda proporcional a esses parâmetros, como pode ser visto nas

Figuras 4.1.18 (a) e (b). A Figura 4.1.19 traz uma comparação dos valores de reflectância espectral integrada para os dois conjuntos de filmes de amostras de PANI-EB, obtidos das amostras antes de qualquer outro experimento realizado.

Figura 4.1.19 – Comparação dos valores de reflectância espectral integrada de 400 a 700 nm para os dois conjuntos de filmes. À esquerda, de vermelho, temos os filmes feitos com variação do potencial máximo. À direita, de cinza, os filmes feitos com variação do tempo de deposição.

Colaborando para a discussão anterior, com o aumento do parâmetro de deposição e consequente aumento da quantidade de PANI depositada, temos uma diminuição da reflexão. Além disso, percebemos que essa diminuição é maior para os filmes em que há aumento do potencial máximo em comparação com os filmes em que aumentamos o tempo de deposição, isso porque esses filmes possuem mais PANI depositada. As imagens de MEV da Figura 4.1.15 mostram que a espessura é maior para a amostra P20T15 do que para a amostra P8T90. Essa diferença na quantidade de PANI de acordo com o parâmetro de deposição está de acordo com as equações de Zotti [22], que mostram que as cargas depositadas aumentam exponencialmente com o potencial máximo e de forma quadrática com o tempo de deposição.

Podemos notar também distinções no comportamento dos gráficos da Figura 4.1.18. A Figura 4.1.18 (a) não apresenta curvas monotônicas devido às diferenças estruturais em razão do potencial

máximo. Já as curvas da Figura 4.1.18(b) apresentam comportamento mais monotônico porque há poucas diferenças estruturais em função do tempo de deposição.

A variação de cor avaliada pela escala de cor CIE $L^*a^*b^*$ é apresentada na Tabela 4.1.3. Os parâmetros apresentados são Δa^* e Δb^* , obtidos pela diferença dos filmes PANI-ES e PANI-EB para os valores de a^* e b^* . Os dados para essa análise foram obtidos junto do espectro visível utilizando o espectrofotômetro portátil. A escala de cor CIE $L^*a^*b^*$ funciona como uma escala colorimétrica definindo cores em três eixos. Cor preta para cor branca para valor de L^* de 0 a 100, valores negativos de a^* para cor verde e valores positivos para cor vermelha, e valores negativos de b^* para cor azul e valores positivos para cor amarela, indicam a cor percebida pelo olho humano. Os dados corroboram os gráficos espectrais, indicando que os filmes mudam de vermelho para verde, com os valores negativos de Δa^* e mudam de azul para amarelo com os valores positivos de Δb^* . Esses resultados confirmam que a PANI muda seu estado de oxidação, mudando da base esmeraldina (azul) para o sal condutor de esmeraldina (verde).

Tabela 4.1.3 – Variação da escala de cor CIE $L^*a^*b^*$ para filmes de PANI antes e depois da protonação.

Parâmetro	Amostra				
	P8T15	P8T50	P8T90	P14T15	P20T15
Δa^*	-1.16	-2.81	-3.61	-0.6	-3.69
Δb^*	0.68	2.16	2.65	0.68	1.62

A resposta ótica dos filmes apresenta comportamento inverso ao da resposta elétrica em função do parâmetro de deposição. Filmes que exibem uma larga variação em seu espectro visível, como nas Figuras 4.1.18(a) e (b), são os que apresentam a menor variação da resposta elétrica nas Figuras 4.1.4 e 4.1.8, respectivamente, entre filmes protonados (PANI-ES) e não-protonados (PANI-EB). Após a protonação, os efeitos de modificações morfológicas/estruturais são mais intensos para filmes com maior quantidade de PANI depositada. Isso tem um efeito importante nas medidas de reflectância. Em compensação, os mesmos filmes que possuem maior quantidade de PANI são mais estáveis eletricamente, por sentirem menos o efeito para um mesmo grau de protonação.

4.2. Conclusões Sensor PANI-EGFET

Esse capítulo apresentou o uso de filmes finos eletrodepositados de PANI como a parte sensível em sensores de pH IA-EGFET e variações nas suas características quando usados no sistema

S-EGFET. A sensibilidade dos filmes de PANI nos sensores IA-EGFET apresentam alto valor, de 70 a 80 mV/pH, em comparação à outros materiais. O potencial degrau aplicado ao eletrodo de referência no sensor S-EGFET é capaz de gerar protonação interna nos filmes com os prótons da solução tampão. A mudança do estado de oxidação do polímero como consequência de sua protonação foi confirmada por medidas de reflectância ótica que indica que a coloração dos filmes mudou de azul para verde. Filmes de PANI na sua forma de sal de esmeraldina (protonado) apresentam menor sensibilidade em comparação com PANI na sua forma de base esmeraldina (não-protonado). No entanto, o sensor manteve seu desempenho quando avaliado pelos parâmetros de linearidade e estabilidade temporal. A variação da sensibilidade é função da quantidade de material depositado. Após protonação, os efeitos das modificações morfológicas e estruturais, observados por espectros de reflectância no visível, são maiores em filmes depositados com valores maiores de parâmetros de eletrodeposição. Em contrapartida, os mesmos filmes possuem maior quantidade de PANI e, portanto, são mais estáveis eletricamente. Em suma, um método potenciodinâmico fácil e barato foi utilizado para produzir os filmes, que apresentam alta sensibilidade, linearidade e estabilidade para sensores de pH do estado sólido.

5. Resultado do sensor EGFET diferencial

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos com o sensor químico IA-EGFET no modo diferencial de operação. Foram utilizados filmes de PANI, FTO e TiO_2 . Faremos uma análise do uso dos pares de filmes diferenciais em sensores EGFET, em função da variação de temperatura do sistema, da concentração das soluções tampão e do tempo de uso.

5.1. Sensor D-IA-EGFET

Para avaliar o sensor de pH diferencial D-IA-EGFET, começamos por estudar a curva de resposta de quatro pares de filmes: PANI-EB x PANI-ES, PANI-EB x FTO, PANI-EB x TiO_2 e FTO x TiO_2 . Os pares foram escolhidos devido às características individuais de cada um dos filmes. O primeiro par consiste de dois filmes feitos com o mesmo material, mas com estrutura diferente devido à variação do estado de oxidação da PANI. O segundo e o terceiro par são feitos de filmes de dois materiais bem distintos com diferenças nos mecanismos de sensibilidade a íons. O quarto par consiste de dois filmes similares (metais-óxidos) feitos de materiais diferentes com o mesmo mecanismo de sensibilidade a íons. Para que funcionem como sensor D-IA-EGFET, esses pares devem apresentar características como uma sensibilidade considerável, boa linearidade e insensibilidade à variação de fatores indesejados.

A Figura 5.1.1 mostra a comparação da sensibilidade dos filmes PANI-EB (79 mV/pH) e PANI-ES (39 mV/pH) no sensor IA-EGFET para soluções tampão de pH de valor do 2 ao 8. A curva do sensor diferencial D-IA-EGFET também é mostrada com uma sensibilidade de 38 mV/pH. Esse é um bom valor de sensibilidade se comparado a outros valores de sensores de pH EGFET simples (utilizando um filme sensível). O sensor diferencial D-IA-EGFET também apresenta alta linearidade, com o valor de 95,81 %. Esse conjunto de boa sensibilidade e alta linearidade caracteriza um bom sensor diferencial em primeira análise. Devemos analisar se seu funcionamento completa os requisitos básicos para um sensor químico EGFET diferencial de apresentar insensibilidade a fatores externos indesejáveis.

Figura 5.1.1 – Curva de resposta para os filmes PANI-EB e PANI-ES para o sensor IA-EGFET e a curva de resposta para o sensor diferencial D-IA-EGFET (sensibilidade de 38 mV/pH). S é a sensibilidade do filme (mV/pH) e L sua linearidade (%).

A correlação entre o estado de oxidação e a coloração da PANI já foi bem estabelecida. Verde é a cor da PANI protonada, no estado de oxidação de sal de esmeraldina, e azul é a cor da PANI não-protonada, no estado de oxidação base esmeraldina [14]. A Figura 5.1.2 mostra o espectro de reflectância na região do visível para os filmes de PANI. A Figura 5.1.2(a) traz os espectros de reflexão para os filmes PANI-EB (curva preta) e PANI-ES (curva cinza). Há quatro regiões principais de contribuição, a azul, verde, amarela e vermelha, que podem ser observadas. A banda azul e a vermelha mostram uma diminuição quando o filme muda do estado não-protonado, PANI-EB, para o estado protonado, PANI-ES, de acordo com discussões anteriores. No pico da região verde, há similaridade nos espectros, com um aumento na reflectância na direção da região amarela do espectro, como também pode ser observado na Figura 4.1.17(b), para a amostra P8T50. Para melhor visualizar essas diferenças, o gráfico da Figura 5.1.2(b) traz a diferença da reflectância dos espectros de reflexão do filme de PANI-EB e do filme de PANI-ES da Figura 5.1.2(a). Temos que o filme PANI-ES tem uma contribuição maior no verde, enquanto PANI-EB domina nas regiões do azul e do vermelho, como já discutido. De fato, para a percepção do olho humano, PANI-ES parece mais esverdeada enquanto PANI-EB parece ser mais azulada. Essa diferença de coloração é resultado de suas diferenças nos seus estados de oxidação, o que leva a diferenças nas sensibilidades final do sensor EGFET, como já foi discutido na seção 4.1.

Figura 5.1.2 – (a) Espectro de reflectância na região do visível para filme PANI-EB e para o filme PANI-ES. (b) Diferença na reflectância desses dois filmes.

Figura 5.1.3 – Curva de resposta para os filmes PANI-EB e FTO e sensor diferencial (35 mV/pH). S é a sensibilidade do filme (mV/pH) e L sua linearidade (%).

A Figura 5.1.3 mostra a comparação de sensibilidade do par PANI-EB (81) x FTO (49). A curva do sensor diferencial D-IA-EGFET também é mostrada com uma sensibilidade de 35 mV/pH. Esse é um bom valor de sensibilidade. Muito próximo ao do par PANI-EB x PANI-ES. O sensor diferencial também apresentou alto valor de linearidade, 96,51 %, o que, em conjunto com seu valor de sensibilidade, indica um bom par para o sensor diferencial D-IA-EGFET. Note que o sensor diferencial e o filme de FTO no sensor IA-EGFET, são lineares na região de pH do valor 3 ao 8. Essa situação será explicada em breve. Sua origem está no desvio de curto tempo da resposta do FTO, o que causa uma queda no valor de linearidade do sensor.

Figura 5.1.4 – Curva de resposta para os filmes PANI-EB e TiO₂ e sensor diferencial (43 mV/pH). *S* é a sensibilidade do filme (mV/pH) e *L* sua linearidade (%).

A Figura 5.1.4 mostra a comparação de sensibilidade do par PANI-EB (79) x TiO₂ (38). A curva do sensor diferencial D-IA-EGFET também é mostrada com uma sensibilidade de 43 mV/pH. Esse também é um bom valor de sensibilidade. O sensor diferencial também apresentou alto valor de linearidade, 99,72 %, o que, em conjunto com seu valor de sensibilidade, indica um bom par para o sensor diferencial D-IA-EGFET.

A Figura 5.1.5 mostra a comparação de sensibilidade do par FTO (51) x TiO₂ (37). A curva do sensor diferencial D-IA-EGFET também é mostrada. A sensibilidade do sensor diferencial é de 25 mV/pH. Esse valor é maior do que o valor que pode ser predito pelo cálculo da diferença entre o valor de sensibilidade para o filme principal e de contraste, que seria de 14 mV/pH. Essa diferença pode ser causada por um desvio de curto tempo (*drift*) e efeitos de memória no FTO (que é um

metal-óxido). Para as análises futuras, faremos com os pares PANI-EB x PANI-ES, PANI-EB x FTO e FTO x TiO_2 . Esses pares foram escolhidos por representar as combinações de tipos de material que serão interessantes para realizar as análises. O par PANI-EB x FTO foi escolhido em detrimento ao par PANI-EB x TiO_2 pela facilidade de acesso aos filmes de FTO. Como já foi descrito na seção experimental, os filmes de óxido de titânio foram produzidos por outra aluna do grupo, em pequena quantidade, para outros fins.

Figura 5.1.5 – Curva de resposta para os filmes FTO e TiO_2 e sensor diferencial (25 mV/pH). S é a sensibilidade do filme (mV/pH) e L sua linearidade (%).

Para ilustrar o argumento de que os desvios na linearidade das respostas dos sensores diferenciais, PANI-EB x FTO e FTO x TiO_2 , se deve ao drift temporal da amostra de FTO, a Figura 5.1.6 mostra uma resposta temporal de 3 minutos para uma amostra de FTO em pH 3. A amostra de FTO foi preparada especialmente para esta sequência de medidas. O filme foi primeiramente medido por três minutos no sensor IA-EGFET (a curva da 1ª medida), em seguida o filme foi lavado usando o processo padrão adotado para todas as medidas e filmes, e então a amostra foi medida novamente no sensor IA-EGFET (a curva da 2ª medida). A amostra de FTO não apresenta uma resposta constante no tempo, com um drift temporal, de aproximadamente 227 % para a 1ª medida. Entretanto, esse valor cai para 151 % na 2ª medida, que já possui uma variação menor com o tempo. Para o período de tempo em que fazemos as medidas, 60 segundos, temos que a variação para a 2ª medida é de 74 %. Portanto, para realizar as medidas, as amostras de FTO foram deixadas em

solução tampão de pH valor 2 por 5 minutos para que ocorra estabilização da amostra, antes de cada medida feita com os filmes de FTO.

Figura 5.1.6 – Resposta temporal para filme de FTO no sensor IA-EGFET. Em pH 3.

A Figura 5.1.7 mostra a variação na voltagem de saída do sensor em função da temperatura de operação do sistema para os três pares selecionados. Uma única solução tampão de pH 6 foi utilizada. A Figura 5.1.7(a) apresenta a resposta para o par PANI-EB x PANI-ES, a Figura 5.1.7(b) apresenta a resposta para o par PANI-EB x FTO e a Figura 5.1.7(c) apresenta a resposta para o par FTO x TiO_2 . Como podemos observar a resposta diferencial praticamente não apresenta variação para toda a faixa de temperatura mensurada apenas na Figura 5.1.7(a), para o par PANI-EB x PANI-ES. O uso de um par de filmes sensíveis em um sensor IA-EGFET no modo diferencial requer que suas características elétricas sejam similares para que ocorra um cancelamento correto de tensões de modo comum do sistema, que caracteriza o ruído imposto no sistema [48], [51]. Portanto, a variação na voltagem de saída do sensor diferencial para os outros dois pares (PANI-EB x FTO e FTO x TiO_2) com a temperatura pode ter origem nas diferenças elétricas dos materiais utilizados nesses filmes. O filme de FTO possui característica elétrica de material condutivo [84], enquanto o metal-óxido TiO_2 possui característica elétrica de material semiconductor [85]. Podemos observar que a voltagem de saída para o sensor IA-EGFET com filme de FTO decresce com o aumento da temperatura, de acordo com a característica de um material condutor, enquanto que a voltagem de saída para o sensor IA-EGFET com filme de TiO_2 aumenta com o aumento da temperatura, o que é uma característica de um material semiconductor. Essas diferenças explicam o comportamento insatisfatório dos pares de filmes, sendo PANI-EB x FTO e também FTO x TiO_2 , para sensor de pH diferencial D-IA-EGFET.

Figura 5.1.7 – Voltagem de saída para sensor IA-EGFET e D-IA-EGFET na faixa de temperatura de 30 até 50 °C para os pares (a) PANI-EB x PANI-ES, (b) PANI-EB x FTO e (c) FTO x TiO₂.

A Figura 5.1.8 mostra a variação na voltagem de saída em função da concentração da solução tampão para um valor fixo de pH igual a 6. Podemos observar que para todos os filmes individuais, medidos no sensor IA-EGFET, a voltagem de saída decresce com o aumento da concentração da solução tampão. O comportamento dos íons em uma solução tampão varia com a concentração. Provavelmente, devido a um menor livre caminho médio em decorrência de uma maior concentração de diferentes espécies na solução, e de uma interação elétrica entre um grande número de íons no bulk da solução e o analito alvo, que é uma interação íon-a-íon, o mecanismo de sensibilidade a íons se torna mais difícil. Esse efeito diminui a sensibilidade do sensor com o aumento da concentração [86]. Em filmes no qual o mecanismo de determinação do potencial é troca iônica a influência da variação da concentração da solução tampão é drasticamente reduzida [48]. Todos os três sensores D-IA-EGFET apresentaram uma variação característica do sinal da menor concentração de 01 mM até a concentração de 400 mM. A melhor resposta foi obtida para os pares PANI-EB x PANI-ES e FTO x TiO₂.

Figura 5.1.8 – Voltagem de saída para sensor IA-EGFET e D-IA-EGFET em função da variação de concentração da solução tampão de pH 6 para os pares (a) PANI-EB x PANI-ES, (b) PANI-EB x FTO e (c) FTO x TiO_2 .

A Figura 5.1.8(a) mostra que a voltagem de saída para cada filme individual apresenta um decréscimo pequeno, o que é esperado já que PANI é um polímero condutor cujo processo de determinação do potencial é troca iônica e reação redox interna [87]. Como ambos os filmes PANI-EB e PANI-ES respondem da mesma maneira, a voltagem de saída diferencial do sensor D-IA-EGFET mantém seu valor praticamente constante para todas as concentrações de solução tampão (variação de apenas 4 %). A Figura 5.1.8(b) mostra um par formado por um filme polimérico e um filme de metal-óxido (PANI-EB x FTO). A voltagem de saída diferencial se altera drasticamente (em 41 %) com a concentração da solução tampão. Isso ocorre devido à grande variação do filme de FTO em relação ao filme de PANI-EB, dadas as diferenças no processo de determinação do potencial para os materiais.

Apesar da variação de resposta dos filmes de FTO e TiO_2 no sensor IA-EGFET apresentada na Figura 5.1.8(c), podemos observar que a saída do sensor diferencial D-IA-EGFET varia apenas 2.3 %. Isso ocorre porque os dois filmes são de materiais que apresentam o mesmo mecanismo de

sensibilidade a íons. Diferentemente do que ocorre para o caso estudado de variação de temperatura, o terceiro par (FTO x TiO_2) apresenta um bom comportamento no sensor diferencial D-IA-EGFET para a variação da concentração da solução tampão. Isso provavelmente se repetirá para pares de filmes de sensor diferencial em que os filmes possuem o mesmo mecanismo de sensibilidade a íons.

Um problema comum de sensores potenciométricos convencionais (ISFETs, EGFETs e outros) é a variação da resposta com o tempo, ou seja, o drift. A Figura 5.1.9 apresenta uma resposta curta, de 60 segundos, para os três pares no sensor D-IA-EGFET. São apresentadas curvas apenas para as soluções tampão de pH 2, 5 e 8. A Figura 5.1.8(a) apresenta o par PANI-EB x PANI-ES. Esse par apresenta a melhor resposta, sem variação temporal para as três soluções tampão, o que é uma característica de filmes de PANI. As Figuras 5.1.8(b) e (c) apresentam os pares PANI-EB x FTO e FTO x TiO_2 , respectivamente. Esses pares apresentam uma pequena variação para pH 2, cuja razão principal pode ser o drift para o filme de FTO (veja a Figura 5.1.6). Entretanto, a resposta para os valores de pH 5 e 8 é constante. Esses resultados corroboram o que já foi discutido sobre sensores diferenciais.

Figura 5.1.9 – Voltagem de saída sensor IA-EGFET e D-IA-EGFET no tempo para solução tampão de pH 2, 5 e 8, para os pares (a) PANI-EB x PANI-ES, (b) PANI-EB x FTO e (c) FTO x TiO_2 .

O uso de metais-óxidos como filmes sensíveis para sensores de pH simples do tipo EGFET é amplamente relatado na literatura devido à suas vantagens no processamento e fabricação. Portanto, o modo diferencial de operação utilizando materiais específicos pode ser interessante em alguns casos práticos para reduzir o ruído e efeitos sistemáticos indesejados, como por exemplo, variação de temperatura e concentração da solução tampão apresentados aqui.

Com uma sensibilidade de 42 mV/pH, boa linearidade de 98 %, e resposta estável com a variação de temperatura e concentração da solução tampão, o par PANI-EB x PANI-ES é o melhor para uso como sensor diferencial D-IA-EGFET. As propriedades da polianilina com boa estabilidade térmica [6] e possuindo mecanismo de sensibilidade a íons baseado em troca iônica e reação redox interna, já indicavam sua alta qualidade como material para um grande leque de dispositivos.

5.2. Conclusões EGFET diferencial

Construímos um sensor de pH do tipo EGFET baseado no circuito amplificador instrumental diferencial, D-IA-EGFET. O sensor é composto de duas partes, a parte quimicamente sensível e o transdutor físico-químico. Para a parte sensível utilizamos três pares de filmes, principal e de contraste. Esses eram compostos de filmes de PANI não-protonada (PANI-EB), PANI protonada (PANI-ES), óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e óxido de titânio (TiO_2). Os pares foram PANI-EB x PANI-ES, PANI-EB x FTO e FTO x TiO_2 . Todos os três sensores, mais um sensor composto pelo par PANI-EB x TiO_2 , apresentaram sensibilidade diferencial. Dos resultados apresentados, concluímos que um mecanismo de sensibilidade a íons e propriedades elétricas similares entre os filmes é necessário para a fabricação de bons e estáveis sensores diferenciais.

6. Resultados do Sensor ótico

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos com o sensor químico ótico. Para esse sensor, temos transdutores opto-químicos que são filmes de PANI eletrodepositados. Através do uso do espectro de reflexão visível das amostras, obtido de forma não destrutiva utilizando um espectrofotômetro portátil, correlacionamos propriedades óticas com a solução tampão na qual o filme era inserido. Apresentaremos uma análise do sensor ótico simples e do uso de resposta aprimorada por aplicação de polarização elétrica.

6.1. Sensor ótico com filme de PANI

Para sensores óticos com filmes de PANI, a propriedade de eletrocromismo do polímero permite que as reações de protonação e desprotonação das amostras de PANI mudem sua coloração de azul para verde reversivelmente [60], [83]. Os espectros de reflectância e absorbância na região do visível são fisicamente complementares. Espectros característicos de absorbância para PANI-EB mostram um pico máximo de 450 até 650 nm e para PANI-ES de 400 até 450 e de 650 até 700 nm (restringindo a análise para a faixa de operação do nosso espectrofotômetro) [4], [60]. Para espectros de reflectância de PANI nós esperamos um comportamento complementar. Possíveis diferenças se originam da característica de transmitância da PANI. As Figuras 6.1.1, 6.1.2, 6.1.3, 6.1.4 e 6.1.5 mostram o conjunto de espectros de reflexão para todos os pH para cada uma das amostras O-15, O-30, O-60, O-90 e O-120, respectivamente. As flechas nos espectros indicam a ordem do menor para o maior valor de solução tampão medida para os filmes. A região, abaixo de 450 nm e acima de 650 nm, apresenta a curva de maior valor para as soluções mais neutro-básica, o que deixa o filme de PANI no seu estado não-protonado base esmeraldina, azulado, e a região que se inicia em 450 até 650 nm apresenta as curvas com maior, majoritariamente, para as soluções mais ácidas, o que deixa o filme de PANI no seu estado protonado sal de esmeraldina, esverdeado. À medida que o parâmetro de tempo de deposição aumenta, e mais material polimérico é depositado no filme, melhor conseguimos observar as mudanças nos espectros em função do pH da solução tampão.

Figura 6.1.1 – Espectro de reflectância para diferentes valores de pH na faixa de 2 até 8, para o filme de PANI O-15. As flechas indicam a direção na qual o valor da solução tampão de pH aumenta de 2 até 8.

Figura 6.1.2 – Espectro de reflectância para diferentes valores de pH na faixa de 2 até 8, para o filme de PANI O-30. As flechas indicam a direção na qual o valor da solução tampão de pH aumenta.

Figura 6.1.3 – Espectro de reflectância para diferentes valores de pH na faixa de 2 até 8, para o filme de PANI O-60. As flechas indicam a direção na qual o valor da solução tampão de pH aumenta.

Figura 6.1.4 – Espectro de reflectância para diferentes valores de pH na faixa de 2 até 8, para o filme de PANI O-90. As flechas indicam a direção na qual o valor da solução tampão de pH aumenta.

Figura 6.1.5 – Espectro de reflectância para diferentes valores de pH na faixa de 2 até 8, para o filme de PANI O-120. As flechas indicam a direção na qual o valor da solução tampão de pH aumenta.

Os espectros apresentam um pico característico em 500 nm, que é um valor muito importante para a análise de filmes de PANI por estar na fronteira entre a cor azul e a cor verde, que são as principais cores para analisar variações no polímero. Apresenta também um pico em, aproximadamente, 675 nm, na região do vermelho, além do platô de 530 até 625 nm, que se inicia no fim da região espectral do verde, passando por amarelo e laranja. Ao realizarmos uma análise com base na reflectância espectral em 550 nm, obtemos curvas de resposta para os filmes de PANI. Esse comprimento de onda é escolhido por ser de uma cor característica da mudança eletrocromica do polímero. As curvas para a reflectância em 550 nm normalizada pelo maior valor são observadas na Figura 6.1.6.

Entretanto, para descrever mais amplamente as mudanças nos filmes, especialmente na região do verde, nós usamos a reflectância integrada na faixa de 495 até 570 nm [80]. A Figura 6.1.7 mostra a reflectância integrada normalizada pelo maior valor para o conjunto de filmes de PANI. Para tempos de deposição menores, ou seja, menor quantidade de PANI depositada, o filme apresenta uma região linear limitada, assim como ocorre para as curvas da Figura 6.1.6. A amostra de PANI O-120 exibe um comportamento linear para toda a faixa de pH. Sua sensibilidade é de 0,31/pH para a análise baseada no valor dos espectros de reflectância em 550 nm, e de 25/pH para os valores de reflectância espectral integrada.

Figura 6.1.6 – Reflectância em 550 nm vs. pH. Resposta linear apenas para a amostra O-120.

Figura 6.1.7 – Reflectância integrada normalizada vs. pH. Resposta linear para a amostra O-120.

O menor valor de pH distinguível pelas curvas da Figura 6.1.7 é 6 para as amostras O-15 e O-30, o valor de pH 5 é o menor valor distinguível para a amostra O-60 e o valor de pH 4 para a amostra O-90. Esta variação pode estar relacionada ao valor de pK_a , que determina a faixa de pH

mensurável e as características do sensor [59]. Isso significa que filmes com maior quantidade de grupo imino para protonação irão apresentar uma resolução melhor na região ácida da faixa de pH. Filmes de PANI com mais carga depositada correspondem a filmes eletropolimerizados com maior tempo de deposição [22]. Desta forma, é esperado que a amostra O-120 apresente a melhor resposta, e que ela seja linear.

Apesar dos filmes de PANI com maior quantidade de carga depositada apresentarem uma resolução melhor, temos que também ocorre uma perda na reflectância total. A Figura 6.1.8 à esquerda apresenta uma comparação do comportamento da reflectância integrada em toda a faixa do espectro, para medida feita com o filme em pH 2 para as cinco amostras diferentes. Podemos notar que à medida que o tempo de deposição aumenta, o valor de reflectância diminui. Essa medida está acompanhada do gráfico de barras para comparação do brilho das amostras, valor do parâmetro L^* na escala de cor CIE $L^*a^*b^*$, para medidas em pH 2 e 8. Esses parâmetros se relacionam. O brilho (L^*) indica como o objeto (e sua cor) é percebido, relacionando luz absorvida e refletida [88]. O que significa que baixos valores de L^* representam um baixo valor de reflectância total.

Figura 6.1.8 – Comportamento do valor de reflectância integrada e do brilho (L^*) par as amostras.

O decréscimo na reflectância e no brilho das amostras pode estar relacionado à espessura e morfologia dos filmes. A luz espalhada e reabsorvida é provavelmente maior para filmes de PANI com mais material depositado. Quanto mais grosso um filme é, maior é sua absorbância e menor é sua reflectância, devido ao aumento de polímero oticamente ativo [64]. A Figura 6.1.9 mostra

imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), comparando morfologia e espessura das amostras O-15 e O-90. As imagens de morfologia estão com uma ampliação menor do que as apresentadas no capítulo 4. A morfologia da amostra O-15, Figura 6.1.9(a), é muito similar ao do substrato de FTO inicial, como já foi discutido, e também não permite distinguir uma espessura específica para PANI na Figura 6.1.9(c). Com um tempo de deposição maior utilizado, o polímero é capaz de desenvolver estruturas próprias tridimensionais como observado para a amostra O-90, na Figura 6.1.9(b). As cadeias poliméricas ramificadas na amostra O-90 criam uma estrutura não homogênea comparada à da amostra O-15, induzindo uma interação maior com a luz. A diferença de espessura entre as amostras, Figuras 6.1.9(c) e (d), corrobora o aumento na absorbância e diminuição na reflectância para filmes de PANI com maior tempo de deposição.

Figura 6.1.9 – Imagens de MEV para os filmes de PANI. Comparação da morfologia entre amostras (a) O-15 e (b) O-90 e comparação da espessura entre amostras (c) O-15 e (d) O-90.

Para o sensor ótico de pH com resposta aprimorada por aplicação de polarização elétrica começamos por definir a amostra O-120 como nosso transdutor opto-químico a ser estudado por possuir a melhor resposta sem a aplicação do potencial. A resposta de reflexão ótica foi estudada em

função da tensão de polarização aplicada. A Figura 6.1.10(a) mostra os espectros de reflectância para a amostra O-120 em pH 7 para a aplicação de diferentes valores de U_P . As flechas indicam os espectros com aumento do potencial de polarização. Para valores maiores de U_P nós obtemos uma resposta espectral maior. A intensidade de reflexão aumentou aproximadamente 2,4 vezes com um potencial de 1000 mV.

Figura 6.1.10 – Espectros de reflectância para amostra O-120 (a) em pH 7 para diferentes potenciais de polarização, e (b) com potencial U_P constante de 1000 mV em função do pH.

Para maximizar a sensibilidade a pH dos filmes de PANI, os espectros de reflectância da amostra O-120 foram obtidos em função do pH com a aplicação de um potencial de polarização constante. A Figura 6.1.10(b) mostra o conjunto de espectros para a amostra O-120, em função do pH, com um potencial de polarização U_P constante de 1000 mV. A flecha indica o aumento do valor do pH da solução tampão. Obtemos aumento da intensidade da reflexão com diminuição do valor de pH para potencial de polarização fixo. Para esse elevado valor de U_P , temos saturação da intensidade de reflexão para valor de pH < 4. Entretanto, um ponto de trabalho com sensibilidade a pH e intensidade de reflectância otimizados é necessário.

A Figura 6.1.11 mostra a variação da sensibilidade e linearidade do sensor de acordo com o potencial de polarização, U_P , aplicado. De 0 até 700 mV, ocorre um aumento na sensibilidade do sensor acompanhado por um decréscimo na linearidade. Entretanto, a menor linearidade, no valor de 93 %, nesta faixa de potencial ainda é um valor apreciável e possui o maior valor de sensibilidade, de 32 1/pH. Para o maior valor de potencial de polarização aplicado, 1000 mV, esperaríamos a maior sensibilidade, porém temos uma sensibilidade um pouco menor, enquanto a linearidade apresenta uma alta queda, valor menor que 80 %. O ponto de trabalho desse sensor é obtido com a amostra de PANI O-120 e um potencial de polarização U_P de 700 mV, dentre as quatro situações estudadas neste trabalho. Uma faixa de 300 até 700 mV para o potencial de polarização indica apresentar uma condição ótima de trabalho.

Figura 6.1.11 – Variação da sensibilidade e linearidade do sensor em função do potencial de polarização aplicado na medida.

A grande queda da sensibilidade e da linearidade com o potencial de polarização de 1000 mV ocorre devido à saturação na intensidade para valores de pH mais baixos (pH ácido), como podemos ver na Figura 6.1.10(b). Mesmo com uma maior quantidade de polímero depositado, a amostra de PANI O-120 não apresenta a quantidade apropriada do grupo imino na sua estrutura capaz de manter a resolução a pH ácido para o potencial de polarização de 1000 mV como para valores menores desse potencial.

Utilizando a escala de cor CIE $L^*a^*b^*$ para avaliar os filmes de PANI como transdutores opto-químicos, foi possível analisar a variação da cor das amostras. A Figura 6.1.12 traz essa avaliação. Os valores foram obtidos para análise junto dos espectros de reflexão com o espectrômetro portátil. Luminância, ou brilho, (L^*), posição entre vermelho e verde (a^*) e posição entre amarelo e azul (b^*) são os parâmetros obtidos. A Figura 6.1.12(a) mostra o parâmetro a^* . Valores negativos indicam um filme esverdeado, o que ocorre para valores ácidos de pH. Essas variações de cor em função do pH são melhor observadas para filmes com maior quantidade de PANI depositada. Para as amostras O-15 e O-30, a saturação impede que ocorra variação de cor. O mesmo ocorre para a Figura 6.1.12(b) para o parâmetro b^* . Valores negativos indicam um filme azulado, o que ocorre para valores mais neutro-básicos de pH. A diferença, novamente, é mais bem observada para filmes com mais PANI depositada.

Figura 6.1.12 – Variação de cor das amostras de filmes PANI na escala de cor CIE $L^*a^*b^*$. Em (a) temos o parâmetro a^* e em (b) o parâmetro b^* .

Uma análise sobre os resultados da escala de cor CIE $L^*a^*b^*$ confirmam as propriedades óticas dos filmes de PANI. Filmes são azuis em meio alcalino e verde em meio ácido. Essa escala de

cor pode também funcionar como um método alternativo para monitorar a sensibilidade de filmes de PANI a pH, através das mudanças em a^* e em b^* .

A Figura 6.1.13 mostra a variação de cor para a amostra de PANI O-120 para diferentes valores de potencial de polarização aplicado na escala CIE $L^*a^*b^*$. A Figura 6.1.13(a) mostra o parâmetro a^* . Para valores maiores do potencial de polarização aplicado ocorre saturação de cor, mantendo a resposta em uma cor na região verde constante. Para um potencial de 0 V, nós obtivemos a melhor diferenciação entre valores de pH. A Figura 6.1.13(b) apresenta o parâmetro b^* . Esse parâmetro apresenta uma curva de sensibilidade a pH para os diferentes valores de U_P aplicado. Para o maior valor, de 1000 mV, a saturação ocorre para valores de pH menores que 5. Entretanto, o valor de b^* é positivo para o potencial de polarização de 700 e 1000 mV, o que não acontece na Figura 6.1.12(b). Valores positivos indicam um filme amarelado. Altos valores de potencial aplicados contra filmes de PANI o deixam em seu estado reduzido, o estado de oxidação amarelo de leucoesmeraldina [89]. Composto esses valores de b^* com os valores de a^* , eles indicam um filme verde-amarelado, característico de PANI para esse valor de potencial aplicado [83].

Figura 6.1.13 – Variação de cor da amostra O-120 na escala de cor CIE $L^*a^*b^*$ para diferentes valores de U_P . Em (a) temos o parâmetro a^* e em (b) o parâmetro b^* .

6.2. Conclusões sensor ótico

Filmes de PANI mostraram ser bons sensores opto-químicos de pH. A quantidade de polímero depositada é um importante parâmetro para fazer um sensor confiável e usável. Utilizando a amostra O-120, fomos capazes de obter uma resposta linear para sensores opto-químicos de pH. Utilizando um sistema com um potencial de polarização, o sensor aumentou sua sensibilidade, com um decréscimo na linearidade, levando a necessidade de determinar um ponto ótimo de trabalho. Esta melhora na resposta ocorre devido ao aumento da região metálica superficial nos filmes de PANI e difusão iônica para o interior da estrutura do polímero. Com a resposta ótica proporcional a contribuição de toda a membrana, a resposta muda. Esse processo de sensibilidade a pH é também verificado pelos parâmetros da escala de cor CIE $L^*a^*b^*$, que ilustram a propriedade eletrocromica dos filmes e se mostram útil como sistema de avaliação da resposta a pH. Sensores opto-químicos com PANI são possíveis com espectros de reflectância de espectrofotômetros portáteis.

7. Conclusões

Nesse trabalho de mestrado realizamos um estudo sobre a produção de filmes finos de PANI eletrodepositados sobre substratos de FTO e sua caracterização através de técnicas espectroscópicas e de microscopia, para serem utilizados em sensores químicos, potenciométrico e ótico, cujo analito alvo é a concentração de íons H^+ , o pH. Verificamos que a estrutura do transdutor físico-químico do sensor potenciométrico influencia o funcionamento do dispositivo como um todo, quando seu filme sensível é composto de PANI.

Inicialmente, realizamos a construção dos sensores potenciométricos. O sensor S-EGFET utiliza um MOSFET comercial, CD4007, em que conectamos o filme sensível à porta do transistor. O sensor IA-EGFET é feito conectando o filme sensível à entrada de um circuito amplificador instrumental construído com um AmpOp cujo estágio de entrada é um MOSFET, caracterizando um EGFET. Para a construção do sensor diferencial, D-IA-EGFET, conectamos dois filmes sensíveis, com sensibilidades diferentes, aos dois estágios de entrada, que terão seu sinal subtraído, eliminado a voltagem de modo comum.

A sensibilidade dos filmes de PANI nos sensores IA-EGFET apresentaram alto valor, de 70 a 80 mV/pH, em comparação à outros materiais. O potencial degrau aplicado ao eletrodo de referência no sensor S-EGFET é capaz de gerar protonação interna nos filmes com os íons da solução tampão. A mudança do estado de oxidação do polímero como consequência de sua protonação foi confirmada por medidas de reflectância ótica que indica que a coloração dos filmes mudou de azul para verde. Filmes de PANI na sua forma de sal de esmeraldina (protonado) apresentam menor sensibilidade em comparação com PANI na sua forma de base esmeraldina (não-protonado). No entanto, o sensor manteve seu desempenho quando avaliado pelos parâmetros de linearidade e estabilidade temporal. A variação da sensibilidade é função da quantidade de material depositado. Após protonação, os efeitos das modificações morfológicas e estruturais, observados por espectros de reflectância no visível, são maiores em filmes depositados com valores maiores do parâmetro de eletrodeposição. Em contrapartida, os mesmos filmes possuem maior quantidade de PANI e, portanto, são mais estáveis eletricamente.

O sensor D-IA-EGFET é composto de duas partes, a parte quimicamente sensível e o transdutor físico-químico. Para a parte sensível utilizamos três pares de filmes (filme principal e de contraste). Esses eram compostos de filmes de PANI não-protonada (PANI-EB), PANI protonada (PANI-ES), óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e óxido de titânio (TiO_2). Os pares foram PANI-EB x PANI-ES, PANI-EB x FTO e FTO x TiO_2 . Todos os três sensores, mais um sensor composto pelo par PANI-EB x TiO_2 , apresentaram sensibilidade diferencial. Dos resultados apresentados, concluímos que um mecanismo de sensibilidade a íons e propriedades elétricas similares entre os filmes é necessário para a fabricação de bons e estáveis sensores diferenciais. Possuindo os filmes sensíveis adequados, sendo que o melhor é feito de PANI protonada e não protonada, o sensor diferencial produz uma resposta que apresenta a qualidade de excluir, ao menos em parte, o ruído presente no sistema.

A variação da quantidade de polímero depositada é um importante parâmetro para fazer um sensor opto-químicos de pH confiável e usável. Utilizando a amostra O-120, fomos capazes de obter uma resposta linear para sensores opto-químicos de pH. Utilizando um sistema com um potencial de polarização, o sensor aumentou sua sensibilidade, com um decréscimo na linearidade, levando a necessidade de determinar um ponto ótimo de trabalho. Esta melhora na resposta ocorre devido ao aumento da região metálica superficial nos filmes de PANI e difusão iônica para o interior da estrutura do polímero. Como a resposta ótica é proporcional a contribuição de toda a membrana, a resposta muda. Esse processo de sensibilidade a pH é também verificado pelos parâmetros da escala de cor CIE $L^*a^*b^*$, que ilustram a propriedade eletrocromica dos filmes e se mostram útil como sistema de avaliação da resposta a pH. Sensores opto-químicos com PANI são possíveis com espectros de reflectância de espectrofotômetros portáteis.

Sensores químicos com dois sistemas de transdução distintos, potenciométrico e ótico, com filmes finos de PANI foram construídos. Também utilizamos esses filmes em um sensor EGFET no modo diferencial de fácil construção. Cada sistema de sensor se aplica melhor em determinada situação. Para medidas rápidas, como medidas de campo, por exemplo, o sensor ótico portátil pode ser uma alternativa interessante. Entretanto, para análises que necessitem de maior precisão e controle, o sensor potenciométrico pode apresentar melhores resultados, sendo que o sensor diferencial garante um resultado mais confiável em ambientes não estáveis.

Buscando sustentabilidade ecológica, com menor consumo de energia, de matéria prima, além de facilidades no uso dos dispositivos, processos de micro e nano fabricação de materiais e sensores com múltiplas funções serão cada vez mais comum. O futuro será para produzir matriz de sensores que possam detectar diversas substâncias, produzindo um sensor químico e um biossensor miniaturizado e integrado.

Referências

- [1] E. M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, and C. Tsintavis, “Polyaniline: A historical survey,” *Synth. Met.*, vol. 36, no. 2, pp. 139–182, Jun. 1990.
- [2] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, and J. H. Lee, “Progress in preparation, processing and applications of polyaniline,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 8, pp. 783–810, Aug. 2009.
- [3] K. M. Molapo, P. M. Ndangili, R. F. Ajayi, G. Mbambisa, S. M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, and E. I. Iwuoha, “Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 11859–11875, 2012.
- [4] T. Lindfors and A. Ivaska, “pH sensitivity of polyaniline and its substituted derivatives,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 531, no. 1, pp. 43–52, Aug. 2002.
- [5] Z. Ping, B. G. E. Nauer, H. Neugebauer, J. Theiner, and A. Neckel, “Protonation and electrochemical redox doping processes of polyaniline in aqueous solutions: Investigations using in-situ FTIR-ATR spectroscopy and a new doping system,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 93, no. 1, pp. 121–129, Jan. 1997.
- [6] A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, “Polyanilines: a novel class of conducting polymers,” *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 88, no. 0, pp. 317–332, Jan. 1989.
- [7] A. G. MacDiarmid, “‘Synthetic Metals’: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture),” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, no. 14, pp. 2581–2590, 2001.
- [8] A. G. MacDiarmid, “Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed?,” *Synth. Met.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 27–34, Jan. 1997.
- [9] B. Lakard, D. Magnin, O. Deschaume, G. Vanlancker, K. Glinel, S. Demoustier-Champagne, B. Nysten, A. M. Jonas, P. Bertrand, and S. Yunus, “Urea potentiometric enzymatic biosensor based on charged biopolymers and electrodeposited polyaniline,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, no. 10, pp. 4139–4145, Jun. 2011.
- [10] E. Song and J.-W. Choi, “Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing,” *Nanomaterials*, vol. 3, no. 3, pp. 498–523, Aug. 2013.

- [11] Y. Hao, B. Zhou, F. Wang, J. Li, L. Deng, and Y.-N. Liu, "Construction of highly ordered polyaniline nanowires and their applications in DNA sensing," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 52, pp. 422–426, Feb. 2014.
- [12] D. Li, J. Huang, and R. B. Kaner, "Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications," *Accounts Chem. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 135–145, Jan. 2009.
- [13] B. Adhikari and S. Majumdar, "Polymers in sensor applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 7, pp. 699–766, Jul. 2004.
- [14] R. J. Mortimer, A. L. Dyer, and J. R. Reynolds, "Electrochromic organic and polymeric materials for display applications," *Displays*, vol. 27, no. 1, pp. 2–18, Jan. 2006.
- [15] P. R. Deshmukh, N. M. Shinde, S. V. Patil, R. N. Bulakhe, and C. D. Lokhande, "Supercapacitive behavior of polyaniline thin films deposited on fluorine doped tin oxide (FTO) substrates by microwave-assisted chemical route," *Chem. Eng. J.*, vol. 223, pp. 572–577, May 2013.
- [16] U. Lange, N. V. Roznyatovskaya, and V. M. Mirsky, "Conducting polymers in chemical sensors and arrays," *Anal. Chim. Acta*, vol. 614, no. 1, pp. 1–26, Apr. 2008.
- [17] J. L. Bredas and G. B. Street, "Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers," *Accounts Chem. Res.*, vol. 18, no. 10, pp. 309–315, Oct. 1985.
- [18] A. Kitani, J. Izumi, J. Yano, Y. Hiromoto, and K. Sasaki, "Basic behaviors and properties of the electrodeposited polyaniline.," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 57, no. 8, pp. 2254–2257, 1984.
- [19] M. Kiristi and A. Uygun, "Polyaniline," in *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics*, S. Thomas and P. M. Visakh, Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 183–210.
- [20] G. G. Wallace, P. R. Teasdale, G. M. Spinks, and L. A. P. Kane-Maguire, *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems, Second Edition*. CRC Press, 2002.
- [21] E. M. Genies and C. Tsintavis, "Redox mechanism and electrochemical behaviour of polyaniline deposits," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 195, no. 1, pp. 109–128, Nov. 1985.
- [22] G. Zotti, S. Cattarin, and N. Comisso, "Electrodeposition of polythiophene, polypyrrole and polyaniline by the cyclic potential sweep method," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 235, no. 1–2, pp. 259–273, Oct. 1987.
- [23] G. Zotti, S. Cattarin, and N. Comisso, "Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline: The role of anions in the polymerization mechanism," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 239, no. 1–2, pp. 387–396, Jan. 1988.

- [24] Luiz Roberto F. Fagundes Filho, “Módulos eletrônicos para a caracterização elétrica de EGFETs como sensores de pH,” Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2012.
- [25] J. R. Stetter, W. R. Penrose, and S. Yao, “Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 2, pp. S11–S16, Feb. 2003.
- [26] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed. Wiley-Interscience, 2006.
- [27] P. Gründler, *Chemical sensors an introduction for scientists and engineers*. Berlin; London: Springer, 2007.
- [28] Glaucio Ribeiro Silva, “Materiais micro e nanoestruturados para sensores de íons do tipo EGFET,” Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.
- [29] P. Bergveld, “The impact of MOSFET-based sensors,” *Sensors Actuators*, vol. 8, no. 2, pp. 109–127, Oct. 1985.
- [30] P. Bergveld, “Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements,” *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, vol. BME-17, no. 1, pp. 70–71, 1970.
- [31] P. Bergveld, “Thirty years of ISFETOLOGY: What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 88, no. 1, pp. 1–20, Jan. 2003.
- [32] E. M. Guerra, G. R. Silva, and M. Mulato, “Extended gate field effect transistor using V2O5 xerogel sensing membrane by sol–gel method,” *Solid State Sci.*, vol. 11, no. 2, pp. 456–460, Feb. 2009.
- [33] J. van der Spiegel, I. Lauks, P. Chan, and D. Babic, “The extended gate chemically sensitive field effect transistor as multi-species microprobe,” *Sensors Actuators*, vol. 4, pp. 291–298, 1983.
- [34] Y.-S. Chiu, C.-Y. Tseng, and C.-T. Lee, “Nanostructured EGFET pH Sensors With Surface-Passivated ZnO Thin-Film and Nanorod Array,” *IEEE Sensors J.*, vol. 12, no. 5, pp. 930–934, May 2012.
- [35] P. D. Batista, M. Mulato, C. F. de O. Graeff, F. J. R. Fernandez, and F. das C. Marques, “SnO₂ extended gate field-effect transistor as pH sensor,” *Braz. J. Phys.*, vol. 36, no. 2A, pp. 478–481, Jun. 2006.
- [36] L.-L. Chi, J.-C. Chou, W.-Y. Chung, T.-P. Sun, and S.-K. Hsiung, “Study on extended gate field effect transistor with tin oxide sensing membrane,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 63, no. 1, pp. 19–23, Feb. 2000.
- [37] P.-Y. Yang, J.-L. Wang, P.-C. Chiu, J.-C. Chou, C.-W. Chen, H.-H. Li, and H.-C. Cheng, “pH Sensing Characteristics of Extended-Gate Field-Effect Transistor Based on Al-Doped ZnO

- Nanostructures Hydrothermally Synthesized at Low Temperatures,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 32, no. 11, pp. 1603–1605, Nov. 2011.
- [38] R. Zhao, M. Xu, J. Wang, and G. Chen, “A pH sensor based on the TiO₂ nanotube array modified Ti electrode,” *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 20, pp. 5647–5651, Aug. 2010.
- [39] E. J. Guidelli, E. M. Guerra, and M. Mulato, “V₂O₅/WO₃ Mixed Oxide Films as pH-EGFET Sensor: Sequential Re-Usage and Fabrication Volume Analysis,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 1, no. 3, pp. N39–N44, Jan. 2012.
- [40] J.-C. Chou, P.-K. Kwan, and Z.-J. Chen, “SnO₂ Separative Structure Extended Gate H⁺-Ion Sensitive Field Effect Transistor by the Sol–Gel Technology and the Readout Circuit Developed by Source Follower,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. Part 1, No. 11, pp. 6790–6794, 2003.
- [41] P. D. Batista and M. Mulato, “Polycrystalline fluorine-doped tin oxide as sensing thin film in EGFET pH sensor,” *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 20, pp. 5478–5481, Oct. 2010.
- [42] P. D. Batista and M. Mulato, “ZnO extended-gate field-effect transistors as pH sensors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 14, pp. 1–3, 2005.
- [43] S. M. Al-Hilli, M. Willander, A. Öst, and P. Strålfors, “ZnO nanorods as an intracellular sensor for pH measurements,” *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 8, pp. 084304–084304–5, Oct. 2007.
- [44] M. H. Asif, S. M. U. Ali, O. Nur, M. Willander, C. Brännmark, P. Strålfors, U. H. Englund, F. Elinder, and B. Danielsson, “Functionalised ZnO-nanorod-based selective electrochemical sensor for intracellular glucose,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 25, no. 10, pp. 2205–2211, Jun. 2010.
- [45] D. E. Yates, S. Levine, and T. W. Healy, “Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 70, no. 0, pp. 1807–1818, Jan. 1974.
- [46] J. Choi, H. H. Lee, J. Ahn, S.-H. Seo, and J.-K. Shin, “Differential-Mode Biosensor Using Dual Extended-Gate Metal–Oxide–Semiconductor Field-Effect Transistors,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 06FG05, 2012.
- [47] P. A. Comte and J. Janata, “A field effect transistor as a solid-state reference electrode,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 101, no. 2, pp. 247–252, Nov. 1978.
- [48] P. Bergveld, A. Van Den Berg, P. D. Van Der Wal, M. Skowronska-Ptasinska, E. J. R. Sudhölter, and D. N. Reinhoudt, “How electrical and chemical requirements for refets may coincide,” *Sensors Actuators*, vol. 18, no. 3–4, pp. 309–327, Jul. 1989.
- [49] A. Kisiel, H. Marcisz, A. Michalska, and K. Maksymiuk, “All-solid-state reference electrodes based on conducting polymers,” *Analyst*, vol. 130, no. 12, pp. 1655–1662, Nov. 2005.

- [50] E. Muller, P. Woias, P. Hein, and S. Koch, "Differential ISFET/REFET pairs as a reference system for integrated ISFET-sensor arrays," in , *1991 International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, 1991. Digest of Technical Papers, TRANSDUCERS '91*, 1991, pp. 467–470.
- [51] A. Errachid, J. Bausells, and N. Jaffrezic-Renault, "A simple REFET for pH detection in differential mode," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 60, no. 1, pp. 43–48, Nov. 1999.
- [52] H.-S. Wong and M. H. White, "A CMOS-integrated 'ISFET-operational amplifier' chemical sensor employing differential sensing," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 36, no. 3, pp. 479–487, 1989.
- [53] B. Palán, F. V. Santos, J. M. Karam, B. Courtois, and M. Husák, "New ISFET sensor interface circuit for biomedical applications," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 57, no. 1–3, pp. 63–68, 1999.
- [54] C.-W. Pan, J.-C. Chou, I.-K. Kao, T.-P. Sun, and S.-K. Hsiung, "Using polypyrrole as the contrast pH detector to fabricate a whole solid-state pH sensing device," *IEEE Sensors J.*, vol. 3, no. 2, pp. 164–170, 2003.
- [55] C.-W. Pan, J.-C. Chou, T.-P. Sun, and S.-K. Hsiung, "Solid-state urea biosensor based on the differential method," *IEEE Sensors J.*, vol. 6, no. 2, pp. 269–275, 2006.
- [56] N. H. Chou, J. C. Chou, T. P. Sun, and S. K. Hsiung, "Differential type solid-state urea biosensors based on ion-selective electrodes," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 130, no. 1, pp. 359–366, Mar. 2008.
- [57] H.-S. Wong and M. H. White, "A self-contained CMOS integrated pH sensor," in *Electron Devices Meeting, 1988. IEDM '88. Technical Digest., International*, 1988, pp. 658–661.
- [58] V. P. Chodavarapu, A. H. Titus, and A. N. Cartwright, "Differential read-out architecture for CMOS ISFET microsystems," *Electron. Lett.*, vol. 41, no. 12, pp. 698–699, 2005.
- [59] D. Wencel, T. Abel, and C. McDonagh, "Optical Chemical pH Sensors," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 1, pp. 15–29, Jan. 2014.
- [60] Z. Jin, Y. Su, and Y. Duan, "An improved optical pH sensor based on polyaniline," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 71, no. 1–2, pp. 118–122, Nov. 2000.
- [61] S. Paul, A. Helwig, G. Müller, F. Furtmayr, J. Teubert, and M. Eickhoff, "Opto-chemical sensor system for the detection of H₂ and hydrocarbons based on InGaN/GaN nanowires," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 173, pp. 120–126, Oct. 2012.
- [62] K. Maier, A. Helwig, G. Müller, P. Becker, P. Hille, J. Schörmann, J. Teubert, and M. Eickhoff, "Detection of oxidising gases using an optochemical sensor system based on GaN/InGaN nanowires," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 197, pp. 87–94, Jul. 2014.

- [63] U.-W. Grummt, A. Pron, M. Zagorska, and S. Lefrant, "Polyaniline based optical pH sensor," *Anal. Chim. Acta*, vol. 357, no. 3, pp. 253–259, Dec. 1997.
- [64] I. Mihai, F. Addiego, D. Ruch, and V. Ball, "Composite and free standing PANI-PVA membranes as flexible and stable optical pH sensors," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 192, pp. 769–775, Mar. 2014.
- [65] J. Workman and A. W. Springsteen, *Applied spectroscopy: a compact reference for practitioners*. San Diego: Academic Press, 1998.
- [66] J. Wallys, J. Teubert, F. Furtmayr, D. M. Hofmann, and M. Eickhoff, "Bias-Enhanced Optical pH Response of Group III–Nitride Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 12, pp. 6180–6186, Dec. 2012.
- [67] A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, R. W. Bigelow, H.-S. Woo, D. B. Tanner, A. F. Richter, W.-S. Huang, and A. G. MacDiarmid, "Insulator-to-metal transition in polyaniline," *Synth. Met.*, vol. 18, no. 1–3, pp. 303–309, Feb. 1987.
- [68] A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, H.-S. Woo, D. B. Tanner, A. F. Richter, M. Angelopoulos, W.-S. Huang, and A. G. MacDiarmid, "Insulator-to-metal transition in polyaniline: Effect of protonation in emeraldine," *Synth. Met.*, vol. 21, no. 1–3, pp. 63–70, Aug. 1987.
- [69] J. M. Ginder, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, "Insulator-to-metal transition in polyaniline," *Solid State Commun.*, vol. 63, no. 2, pp. 97–101, Jul. 1987.
- [70] X. Li, M. Ju, and X. Li, "Chlorine ion sensor based on polyaniline film electrode," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 97, no. 1, pp. 144–147, Jan. 2004.
- [71] R. M. V. Assumpção and T. Morita, *Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização-preparação-purificação*. Edgard Blücher, Ed. da Universidade, 1968.
- [72] A. M. Bonastre and P. N. Bartlett, "Electrodeposition of PANi films on platinum needle type microelectrodes. Application to the oxidation of ascorbate in human plasma," *Anal. Chim. Acta*, vol. 676, no. 1–2, pp. 1–8, Aug. 2010.
- [73] A. Suresh, K. Chatterjee, V. K. Sharma, S. Ganguly, K. Kargupta, and D. Banerjee, "Effect of pH on Structural and Electrical Properties of Electrodeposited Bi₂Te₃ Thin Films," *J. Electron. Mater.*, vol. 38, no. 3, pp. 449–452, Mar. 2009.
- [74] S. Roy, K. Kargupta, S. Chakraborty, and S. Ganguly, "Preparation of polyaniline nanofibers and nanoparticles via simultaneous doping and electro-deposition," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 16, pp. 2535–2538, Jun. 2008.
- [75] K. Chatterjee, S. Ganguly, K. Kargupta, and D. Banerjee, "Bismuth nitrate doped polyaniline – Characterization and properties for thermoelectric application," *Synth. Met.*, vol. 161, no. 3–4, pp. 275–279, Feb. 2011.

- [76] K. Chatterjee, P. Dhara, S. Ganguly, K. Kargupta, and D. Banerjee, "Morphology dependent ammonia sensing with 5-sulfosalicylic acid doped nanostructured polyaniline synthesized by several routes," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 181, pp. 544–550, May 2013.
- [77] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, Eighth Edition edition. W. H. Freeman, 2010.
- [78] H. Kuzmany, N. S. Sariciftci, H. Neugebauer, and A. Neckel, "Evidence for Two Separate Doping Mechanisms in the Polyaniline System," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, no. 3, pp. 212–215, Jan. 1988.
- [79] A. S. Sedra and K. C. Smith, *Microelectronic Circuits*, 6 edition. New York: Oxford University Press, 2009.
- [80] T. J. Bruno and P. D. N. Svoronos, *CRC Handbook of Fundamental Spectroscopic Correlation Charts*. CRC Press, 2005.
- [81] International Commission on Illumination, "CIE 15: Technical Report: Colorimetry," Viena, Austria, 2004.
- [82] J. Janata, "Electrochemistry of chemically sensitive field effect transistors," *Sensors Actuators*, vol. 4, pp. 255–265, 1983.
- [83] T. Kobayashi, H. Yoneyama, and H. Tamura, "Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline film-coated electrodes," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 177, no. 1–2, pp. 281–291, Oct. 1984.
- [84] H. Bisht, H.-T. Eun, A. Mehrkens, and M. A. Aegerter, "Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates," *Thin Solid Films*, vol. 351, no. 1–2, pp. 109–114, Aug. 1999.
- [85] D. Buso, M. Post, C. Cantalini, P. Mulvaney, and A. Martucci, "Gold Nanoparticle-Doped TiO₂ Semiconductor Thin Films: Gas Sensing Properties," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 23, pp. 3843–3849, Dec. 2008.
- [86] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, M. E. Gamboa-Aldeco, and & 0 more, *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodics*, 2nd edition. New York: Springer, 2001.
- [87] J. Bobacka, A. Ivaska, and A. Lewenstam, "Potentiometric Ion Sensors Based on Conducting Polymers," *Electroanalysis*, vol. 15, no. 5–6, pp. 366–374, 2003.
- [88] M. Z. Sialvi, R. J. Mortimer, G. D. Wilcox, A. M. Teridi, T. S. Varley, K. G. U. Wijayantha, and C. A. Kirk, "Electrochromic and Colorimetric Properties of Nickel(II) Oxide Thin Films Prepared by Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 12, pp. 5675–5682, Jun. 2013.

- [89] M. F. Zainal, Y. Mohd, and R. Ibrahim, “Preparation and characterization of electrochromic polyaniline (PANi) thin films,” in *2013 IEEE Business Engineering and Industrial Applications Colloquium (BEIAC)*, 2013, pp. 64–68.